

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université **M**entouri de **C**onstantine
Faculté des **S**ciences **E**xactes
Département de **C**himie

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention
du grade de doctorat ès sciences en chimie fine structurale
Option: Cristallographie

Par
Meriem Benslimane

Intitulée

**«Synthèse, structure cristalline, analyse
thermique et propriétés magnétiques de
complexes à base de lanthanides
trivalents et de métaux de transition»**

Soutenue le : 20/06/2011 devant le jury composé de

Mr. S.E. Bouaoud Professeur Université Mentouri de Constantine	Président
Mr. A. Benabbes Professeur Université de Jijel	Examineur
Mr. D. Mezaoui Professeur Université Houari Boumediene d'Alger	Examineur
Mr. A. Boutarfaia Professeur Universté Kasdi Merbah de Ouargla	Examineur
Mme. R. Assabaa Professeur Université Mentouri de Constantine	Examineur
Mr. H. Merazig Professeur Université Mentouri de Constantine	Rapporteur
Mr. G. Dénès Professeur Université Concordia de Montréal	Invité

A mes parents, mes frères et sœurs

Remerciements

Je profite de cette section pour adresser mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu au long de cette thèse.

Tout d'abord, j'aimerais remercier monsieur Bouaoud Salah-Eddine, pour m'avoir accueilli au sein de l'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, de l'université de Constantine.

J'aimerais remercier ensuite mon directeur de thèse monsieur Merazig Hocine pour la direction attentive de cette thèse. Grâce à son expérience et à sa patience, j'ai pu mener à bien ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à messieurs A. Boutarfaia, A. Benabbas, D. Mézaoui et aussi madame Assabaa Rachida pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Rouag Djamil Azzedine pour sa rigueur scientifique, son aide et ses conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail.

Une grande partie des analyses n'aurait pu être effectuée sans collaborations extérieures. Je remercie monsieur Jean Claude Daran, pour son accueil chaleureux au laboratoire LCC à Toulouse, pour les études cristallographiques, pour les analyses ATG/ATD et magnétiques.

Mes remerciements les plus respectueux vont également à monsieur George Dénès, pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de juger ce travail.

Sommaire

- Introduction générale 1

Chapitre 1

Quelques propriétés des éléments 4f trivalents

- I. Les lanthanides en solution..... 4
- I.1. Définition..... 4
- I.2. Propriétés fondamentales des Ln(III)..... 4
 - 1. Configuration électronique..... 5
 - 2. Rayon ionique..... 6
 - 3. Nombre de coordination..... 7
 - 4. Degré d'oxydation..... 9
- I.3. Interactions métal-ligand..... 10
 - 1. Principe de transfert de charges et minimisation de l'énergie 11
 - 2. Cas des ions lanthanide..... 11
 - 3. Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux..... 12
 - 4. Réaction avec l'eau..... 13
 - 4.1. Hydratation..... 13
 - 4.2. Hydrolyse..... 15
- I.4. Magnétisme des ions 4f..... 16
- II. Approche thermodynamique de la complexation des lanthanides (III) 17
- II.1. Comportement dans l'eau..... 17
- II.2. Les ligands du type : carboxylates / aminocarboxylates..... 20

Chapitre 2

Techniques utilisées

• I. Méthodes de caractérisation.....	25
• I.1. Analyse par spectroscopie infra rouge.....	25
• 1.2. Diffraction des RX sur monocristal.....	25
1. Sélection et montage d'un monocristal.....	27
2. Etude préliminaires.....	28
3. Collecte et réduction des données.....	28
4. Résolution de la structure.....	30
5. Affinement de la structure.....	33
6. Analyse, interprétation et présentation des résultats.....	36
• 1.3. Analyse thermique A.T.G/A.T.D.....	37
• 1.4. Le magnétisme.....	38

Chapitre 3

Complexation de lanthanides trivalents par des ligands oxygénés et sulfatés

• 1- Introduction	39
• 2- Généralité sur le ligand aminobenzoïque acide.....	40
• 3- Mode de coordination des fonctions carboxylate.....	42
• I- Le complexe $[La_2(H_2O)_8Cl_2(C_7H_7NO_2)_4]Cl_4 \cdot 2H_2O$	44
• 1. Synthèse du complexe.....	44
• 2. Propriété spectroscopique.....	44
• 2.1- Spectroscopie infrarouge.....	44
• 3. Etude cristallographique.....	47
• 3.1- Enregistrement des intensités.....	47
• 3.2- Résolution de la structure.....	47
• 3.3- Description de la structure à 293K.....	49

• 3.4- Environnement de l'atome de lanthane.....	51
• 3.5- Etude de liaisons hydrogène	54
• II- Le complexe $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60
• 1. Synthèse du complexe.....	60
• 2. Propriété spectroscopique	60
• 2.1- Spectroscopie infrarouge.....	60
• 3. Etude cristallographique.....	63
• 3.1- Enregistrement des intensités	63
• 3.2- Résolution de la structure.....	63
• 3.3- Description de la structure à 293K	65
• 3.4- Environnement de l'atome de néodyme.....	67
• 3.5- Etude de liaisons hydrogène	69
• 3 -- Etude comparative.....	74
• III- Le complexe $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76
• 1. Synthèse du complexe.....	76
• 2. Etude cristallographique.....	77
• 2.1- Enregistrement des intensités	77
• 2.2- Résolution de la structure.....	77
• 3.3- Description de la structure à 100K.....	78
• 3.4- Environnement de l'atome de lanthane.....	79
• 3.5- Environnement du groupement sulfates.....	81
• 3.6- Etude de liaisons hydrogène	86
• 4- Conclusion.....	88

Chapitre 4

Complexes ioniques de lanthanide trivalents avec un dérivé de la pyridine

• 1- Introduction	89
• 2- Synthèse des trois complexes.....	89
• 3- Etude spectroscopique.....	90
• 3.1- Spectroscopie infrarouge.....	90
• I- Le complexe $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	90
• 1. Etude cristallographique.....	90
• 1.1- Enregistrement des intensités	90

• 1.2- Résolution de la structure.....	91
• 1.3- Description de la structure à 253K	92
1.3.1- Entités cationiques.....	95
1.3.2- Molécules d'eau	99
• 1.4- Etude des liaisons hydrogène.....	100
• 2. Analyse thermique A.T.G/A.T.D	103
• II- Le complexe $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_3\text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}$	105
• 1. Etude cristallographique.....	105
• 1.1- Enregistrement des intensités	105
• 1.2- Résolution de la structure.....	105
• 1.3- Description de la structure à 253 K	106
1.3.1- Entités cationiques.....	109
1.3.2- Molécules d'eau et anions chlorure.....	111
• 1.4- Etude des liaisons hydrogène.....	112
• 2. Analyse thermique A.T.G/A.T.D	114
• 3. Comportement magnétique.....	116
• III- Le complexe $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Cl}_4](\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_4, \text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$	118
• 1. Etude cristallographique.....	118
• 1.1- Enregistrement des intensités	118
• 1.2- Résolution de la structure.....	118
• 1.3- Description de la structure à 253 K	119
1.3.1- Entités cationiques.....	121
1.3.2- Molécules d'eau et anions chlorure.....	125
• 1.4- Etude des liaisons hydrogène.....	125
• 2. Analyse thermique A.T.G/A.T.D	128
• 3. Comportement magnétique.....	130
• 4- Conclusion.....	132

Chapitre 5

Synthèse, Caractérisation structurale et analyse thermique d'un complexe de cuivre (II) avec un ligand azoté

• 1- Introduction	133
• 1. Synthèse du complexe.....	133
• 2. Propriété spectroscopique	134
• 3. Etude cristallographique.....	134

• 3.1- Enregistrement des intensités	134
• 3.2- Résolution de la structure.....	135
• 3.3- Description de la structure à 180 K.....	136
• 3.4- Etude de liaisons hydrogène	139
• 4. Analyse thermique A.T.G/A.T.D	140
• 5. Conclusion.....	142
• Conclusion générale.....	143
• Annexe.....	146
• Communications et publications	
• Résumés	

Introduction générale

Introduction générale

A la fin des années 60, l'utilisation des lanthanides a connu un engouement nouveau en tant qu'agent de déplacements chimiques pour la résolution et l'interprétation de spectres RMN compliqués à bas champs, notamment dans la chimie des stéroïdes. Hinckley^[1] a été le premier à s'intéresser à la complexation du cholestérol en ajoutant des solutions de trisdipivalomethanato-europium(III). Il avait en effet observé que ces agents LSR (Lanthanide Shift Reagents) modifiaient significativement les déplacements chimiques ¹H-RMN des composés organiques contenant des hétéroatomes donneurs en raison de la présence d'électrons f non appariés. Cette méthode, appelée Lanthanide Induced Shift (LIS), a été largement utilisée depuis, pour résoudre une variété de problèmes concernant la RMN: simplification spectrale qualitative, étude de la stéréochimie moléculaire, analyse quantitative de structures dynamiques en solution et plus récemment, développement d'un nouveau mode de visualisation du tissu humain grâce à l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Ces diverses applications sont basées sur trois propriétés fondamentales des cations lanthanides (i) leur caractère acide de Lewis (ii) leurs électrons f non appariés, et (iii) leur tendance à former des complexes en première sphère de coordination lorsqu'ils réagissent avec une base de Lewis. Quand une base de Lewis est coordonnée à un cation lanthanide, tous les noyaux magnétiquement actifs de la base ressentent la présence des électrons f non appariés, en montrant des déplacements chimiques différents, qualifiés de paramagnétiques, et un élargissement des signaux provenant du processus de relaxation.

Les centres d'intérêt s'articulent autour de la synthèse, de la caractérisation de complexes de coordination dont les propriétés optiques (linéaires voire non linéaires - ONL-) et/ou magnétiques, peuvent avoir des applications en termes de détection, de diagnostic ou de thérapie. Selon la nature des métaux complexés, plusieurs types de ligands sont utilisés, qu'il s'agisse de ligands azotés (complexation des ions de la 1^{ère} série de transition), phénanthroline (complexes du ruthénium, du fer(II) et de terres rares) et de ligands aminocarboxylate (complexation de lanthanides). La fonctionnalisation de ces ligands permet d'apporter des propriétés supplémentaires aux systèmes, que ce soit en termes de fluorescence, de propriétés ONL ou de

propriétés magnétiques. Certains de ces complexes sont destinés à être utilisés en biologie ou en médecine ce qui implique qu'ils doivent posséder une stabilité thermodynamique et une inertie chimique suffisantes. Afin de s'en assurer. Les objectifs visés concernent d'une part l'amélioration des propriétés optiques et/ou magnétiques des complexes synthétisés mais aussi d'autre part la vectorisation de ces complexes *in vivo*.

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, nous allons nous attacher à comprendre les propriétés exceptionnelles de la famille des lanthanides. Nous verrons que malgré leur comportement chimique très similaire, les lanthanides Ln(III) possèdent des richesses insoupçonnées au niveau de leurs propriétés spectroscopiques qui rendent leur utilisation incontournable aussi bien dans le domaine des sondes fluorescentes que dans celui des agents de contraste pour l'IRM. Nous verrons dans un premier temps, les propriétés très générales de ces Ln(III) qui présentent un comportement chimique similaire au sein de toute la série. Pour cela, l'interaction avec différents types de ligands sera ensuite abordée, en particulier par l'intermédiaire du principe de transfert de charges et minimisation de l'énergie. Nous allons voir également quels sont les paramètres thermodynamiques (entropie et enthalpie) qui gouvernent la complexation de ces lanthanides (III). Ceci nous amène à considérer des ligands qui nous permettent d'obtenir des complexes de lanthanides(III). Ainsi, le contrôle de la sphère de coordination des complexes des Ln(III) est essentiel pour orienter les applications de ces complexes pouvant offrir des débouchés dans l'imagerie médicale : des agents luminescents, et surtout des agents de contraste pour l'IRM.

Nous présentons dans le deuxième chapitre, les techniques expérimentales relatives à la collecte et le traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Nous introduisons ensuite des notions sur la détermination des structures cristallines. Des approches sur l'analyse thermique ont également été envisagées.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse, la caractérisation par diffraction des rayons X et la spectroscopie infra rouge de trois complexes à base de La^{III} et Nd^{III} avec un ligand oxygéné, en l'occurrence l'acide m-aminobenzoïque (MABA). L'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Le quatrième chapitre portera sur la synthèse de trois complexes ioniques à base de lanthanides trivalents La^{III}, Nd^{III} et Er^{III} et leur caractérisation. Nous avons commencé par une étude structurale par diffraction de RX qui a été complétée par une étude spectroscopique IR et des analyses thermique (ATD-ATG). Des études de magnétisme ont été menées sur les trois composés.

Le dernier chapitre a porté sur la synthèse d'un complexe de coordination à base de cuivre II avec le ligand N,N-Diméthylaminopyridine (DMAP). La structure de ce complexe a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Des caractérisations par spectroscopie (IR) ainsi que des analyses thermiques ont été réalisées sur le complexe obtenu.

Notre travail de thèse nous a permis de résoudre et de caractériser sept nouveaux complexes de lanthanides III et de cuivre II, il s'agit de:

1- Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O,O'$; $\kappa^3 O,O':O$; $\kappa^4 O:O'$ -bis [triaquachlorido lanthanum(III)] tetrachloridedihydrate à 293K.

2- Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O :O,O'$; $\kappa^3 O,O':O$; $\kappa^4 O:O'$ -bis [tetraquaneodymium(III)] hexachloridetetraydrate à 293K.

3- Poly[μ -diaquatetra μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dehydrate à 100K

4- Bis (4-(diméthylamino)pyridinium octaaquachlorolanthanium (III)tetrachloride trihydrate à 253K.

5- 4-(diméthylamino)pyridinium) octaaquaerbium(III) tetrachloride hydrate à 253K.

6-Bis[Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)pentaaquadichloroneodymium(III)trichloride hydrate] à 253K.

7- Bis (acetato- $\kappa^2 O,O'$)bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN)]Cuivre(II) à 180K.

La partie cristallographique de cette thèse a fait l'objet de trois publications internationales (Acta Crystallographica 2011) et de plusieurs communications nationales et internationales.

Chapitre 1

Quelques propriétés des éléments 4f trivalents

Les orbitales 4f ont une faible extension radiale et sont blindées par les couches externes $5s^25p^6$ qui les protègent des perturbations extérieures. Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. De plus, les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson ^[2]. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands durs, contenant par exemple des atomes d'oxygène donateurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonates...). On parle de leur caractère « oxophile ». Leur forte acidité au sens de Lewis conduit également à l'activation des protons des molécules d'eau coordonnées au cation métallique, donnant lieu à la formation, à partir d'un pH de 6.5 environ, d'hydroxocomplexes de lanthanides insolubles Ln(OH)₃. Une autre conséquence de l'enfouissement des orbitales f dans le nuage électronique est le faible effet du champ des ligands : environ 500 cm⁻¹ contre 5000 à 30 000 cm⁻¹ pour les métaux de transition. Ainsi, contrairement aux métaux d, les niveaux d'énergie des complexes de Ln(III) sont très proches de ceux de l'ion libre. Il en est de même pour leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques qui sont prévisibles a priori.

1. Configuration électronique

En parcourant la période allant du lanthane ⁵⁷La au lutétium ⁷¹Lu, la configuration électronique de l'atome varie de [Xe]4f⁰5d¹6s² à [Xe]4f¹⁴5d¹6s² (Tableau 2), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f (Figure 3). Ajoutons que seuls le lanthane(III) et le lutétium(III) sont diamagnétiques, tous les autres lanthanides étant paramagnétiques.

^[1] Hinckley, C. C. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5160.

^[2] Pearson, R. G. (1997). *Chemical Hardness*, Vol. 1st ed. John Wiley & Sons.

2. Rayon ionique

Les nombres de coordination (NC) les plus fréquents des ions Ln(III) sont compris entre 8 et 10 mais des valeurs de 3 à 14 ont déjà été observées à l'état solide. Très souvent, une décroissance globale du nombre de coordination est observée le long de la série (NC ~ 10 pour La³⁺, NC ~ 8 pour Lu³⁺). Ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique, liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p. Ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique » (Tableau1). Cette contraction monotone^[3,4] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s, 6p vers le cœur. La figure 2 présente l'évolution des rayons ioniques des cations trivalents pour les deux familles lanthanide et actinide.

Tableau 1 : Rayons ioniques (en Å) des ions Ln(III) pour différents nombres de coordination NC, d'après les réf. ^[5,6].

Lanthanide	NC = 6	NC = 7	NC = 8	NC = 9	NC = 10	NC = 12
La	1.032	1.100	1.160	1.216	1.270	1.360
Ce	1.010	1.070	1.143	1.196	1.250	1.340
Pr	0.990		1.126	1.179		
Nd	0.983		1.109	1.163		1.270
Sm	0.958	1.020	1.079	1.132		1.240
Eu	0.947	1.010	1.066	1.120		
Gd	0.938	1.000	1.053	1.107		
Tb	0.923	0.980	1.040	1.095		
Dy	0.912	0.970	1.027	1.083		
Ho	0.901		1.015	1.072	1.120	
Er	0.890	0.945	1.004	1.062		
Tm	0.880		0.994	1.052		
Yb	0.868	0.925	0.985	1.042		
Lu	0.861		0.977	1.032		

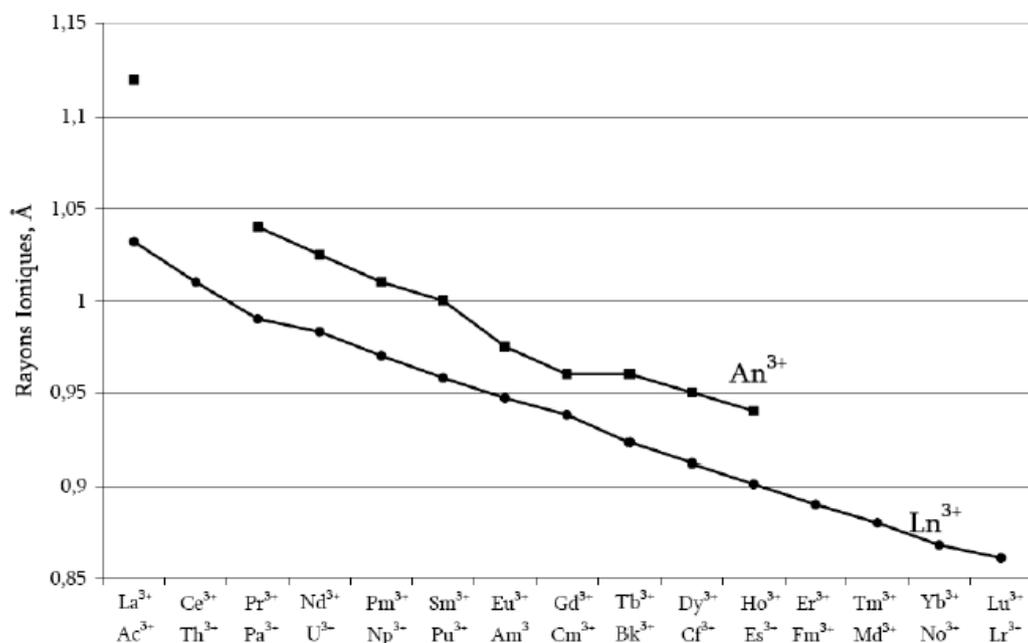


Figure 2 : Evolution des rayons ioniques des cations trivalents pour les lanthanides (Ln³⁺) et les actinides (An³⁺), d'après la réf. [7]

3. Nombre de coordination

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stérique et électrostatique des ligands [8,9]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre de petits ligands (8-9) de façon à satisfaire leur demande électronique. D'un autre côté, les contraintes stériques vont avoir une grande influence sur la sphère de coordination et un ligand multidentate donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion.

[3] Quadrelli, E. A. (2002). *Inorg. Chem.* 41, 167-169.

[4] Pitzer, K. S. (1979). *Acc. Chem. Res.* 12, 271-276.

[5] Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751-767.

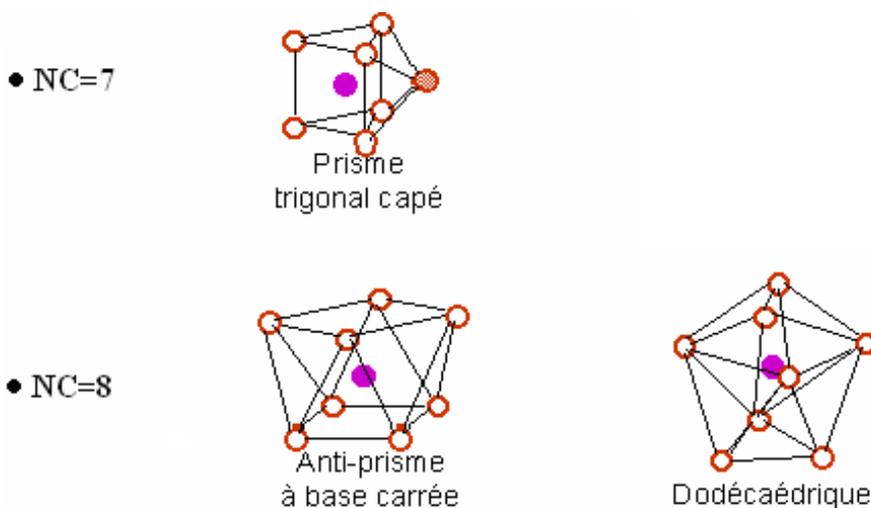
[6] Choppin, G. R., Rizkalla, E. N. (1994). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18. Lanthanides/ Actinides Chemistry; Gschneider, K. A. Jr., Eyring, L., Choppin, G. R and Lander, G.H. Elsevier Science, chap 128.*

[7] Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751.

[8] Choppin, G. R. J. (1984). *Less.-Common Met.* 100, 141-151.

[9] Bünzli, J.-C. G., Choppin, G. R. (1989). *Chemical Properties of the Rare Earth Elements; Elsevier. Amsterdam. P.1-40.*

A l'état solide, des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés, les plus fréquents se situant entre 7 et 12 ^[10]. Les polyèdres associés sont le plus souvent très déformés par rapport aux polyèdres modèles. Pour une coordination de 8, les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre à face Triangulaire ^[11,12], et pour une coordination de 9, le prisme trigonal trichapeauté et l'antiprisme carré chapeauté. En solution, des nombres de coordination élevés sont généralement observés mais les coordinations de 8 et 9 sont les plus communes. Les ions Ln³⁺ vont avoir tendance à compléter leur sphère de coordination avec des molécules de solvant ou des anions si le nombre de sites donneurs offerts par le ligand est trop petit, ou leur densité électronique sont trop faibles. Le nombre de coordination et le rayon ionique des lanthanides sont étroitement liés ^[13]. De nombreuses études ont montré que la coordination de l'ion aqua passe de 9 pour le début de la série (Ln=La-Nd) à 8 pour les ions plus petits (Ln=Tb, Lu)^[14,15]. Les ions lanthanides ont la possibilité de s'adapter à différents environnements et Bünzli les surnomme donc les 'caméléons' de la chimie de coordination ^[10].



^[10] Bünzli, J.-C. G.; André, N.; Elhabiri, M.; Muller, G.; Piguet, C. (2000). *J. All. Comp.* 303-304, 66-74.

^[11] Lawrence, R. G., Jones, C. J., Kresinski, R. A. (1996). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 501-507.

^[12] Clark, R. J. H., Liu, S. Y., Maunder, G. H., Stella, A., Elsegood, M. R. J. (1997). *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* 2241-2247.

^[13] Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751-767.

^[14] Rizkalla, E. N., Choppin, G. R. (1994). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*, Vol.18. Lanthanides/ Actinides Chemistry. Gschneider, K. A. Jr., Eyring, L., Choppin G.R and Lander, G.H. *Elsevier Science*, chap 127.

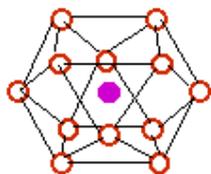
^[15] Cossy, C., Helm, L., Powell, H. D., Merbach, A. E. (1995). *New Journal of Chemistry.* 19, 27-35.

• NC=9

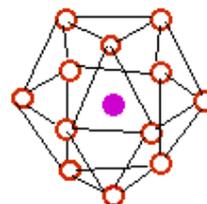


Prisme trigonal tri-capé

• NC=12



Cuboctaédrique



Anti-Cuboctaédrique

4. Degrés d'oxydation

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides. En effet, les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène allant de La à Lu et résulte de la perte des électrons 6s et 5d. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II (notamment Eu) et +IV (notamment Ce qui est dans la 4^e colonne). Ainsi La(III) et Ce(IV) ont la structure électronique du gaz rare les précédant, Xe : leur degré d'oxydation maximal correspond au numéro de la colonne de la classification périodique où ils sont. Les lanthanides plus lourds que Ce s'oxydent difficilement au degré d'oxydation +IV. Ceci s'explique par le fait que les orbitales *f* sont relativement internes : il est difficile d'enlever des électrons *f*.

Tableau 2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents, ainsi que leurs états d'oxydations.

Numéro atomique	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺	Etat d'oxydation
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	3
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3-4
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3-4
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	2-3-4
61	Prométhéum	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	2-3
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2-3
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2-3
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3

65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3-4
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	2-3-4
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	2-3
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe]4f¹¹	3
69	Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	2-3
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	2-3
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	3

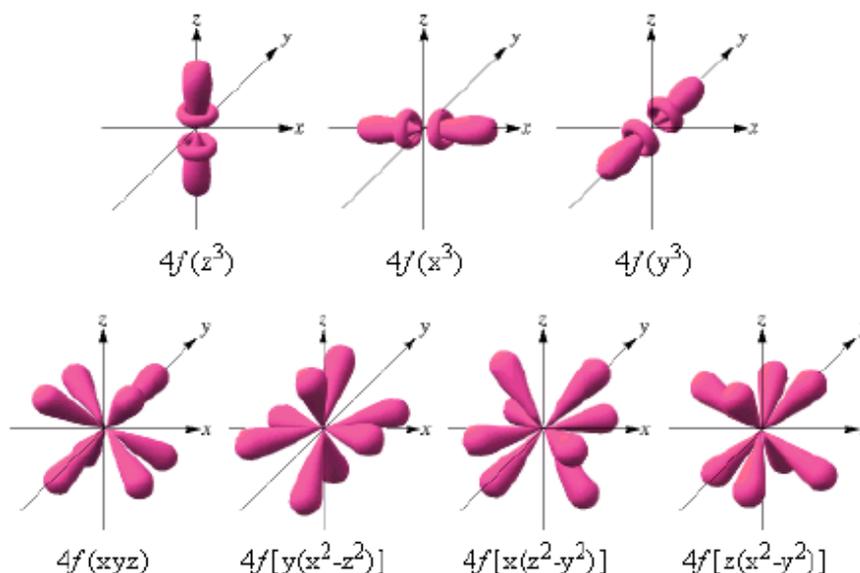


Figure 3: Représentation des orbitales 4f

I.3. Interactions métal - ligand

Après avoir étudié les propriétés fondamentales des ions lanthanide, nous allons nous intéresser aux interactions entre ces cations métalliques et différents ligands. Ce paramètre est essentiel pour la compréhension du comportement magnétique des complexes organolanthanide.

La capacité des ions à interagir ou à former des liaisons de coordination avec d'autres ions ou avec des ligands dépend de la disponibilité de leurs électrons de valence et d'orbitales moléculaires vides ^[16]. Cette caractéristique, plus importante que tout effet électrostatique dû à des interactions ion-ion, ion-dipôle et ion-multipôle (principalement gouvernées par la charge et la taille des ions) peut être décrite grâce aux paramètres de dureté / mollesse et aux paramètres d'acidité / basicité de Lewis des espèces.

^[16] Marcus, Y. (1997). *Ion Properties*; Marcel Dekker: New York.

1. Principe de transfert de charges et minimisation de l'énergie

Le concept de dureté chimique a été défini par Pearson en 1963 ^[2,17], en relation avec une étude de la réaction générale acide - base de Lewis :



Où A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électrons, et B est une base, ou donneur d'électrons. En 1963, Pearson classe les acides et les bases en deux catégories selon leur polarisabilité :

- Les acides durs et les bases dures, qui sont difficilement polarisables,
- Les acides mous et les bases molles, qui sont facilement polarisables.

Il postule alors la préférence qu'ont les acides de Lewis à former des liaisons de coordination avec des ligands de même nature, c'est le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) : *"les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles"*.

Les interactions acide dur-base dure sont de nature principalement ioniques et les interactions acide mou-base molle sont de nature principalement covalentes.

2. Cas des ions lanthanide

Les cations lanthanide de degré d'oxydation III possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables. Ils sont donc considérés comme des acides durs ^[2]. Ils interagissent préférentiellement avec des bases dures, comme les ions fluorure ou les molécules oxygénées, pour former des liaisons à caractère ionique (électrostatique). Par conséquent, la stabilité de ce type de complexes dépend essentiellement de la taille des cations. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau. Les ligands oxygénés chargés du type carboxylate sont capables de déplacer les molécules d'eau fortement liées au cation trivalent et forment des complexes stables dans l'eau. L'interaction avec des atomes donneurs plus mous, comme l'azote, ou davantage le soufre, sera certes moins forte qu'avec des donneurs durs.

^[17] Pearson, R. G. (1963). *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.

Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers et les groupes donneurs carboxamides et sulfoxydes interagissent mieux que des ligands moins polaires comme les alcools. D'une manière générale, le caractère électrostatique de la liaison métal-ligand rend les complexes 'labiles' avec des cinétiques de complexation rapides.

3. Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux

Les ions lanthanide et actinide se comportent comme des acides durs, ils sont très hydratés en solvant aqueux, $N(H_2O)$ de 8 à 9, puisque l'eau est une base dure. Les sites donneurs des bases molles peuvent donc difficilement déplacer l'eau. Deux facteurs permettent cependant de favoriser l'interaction des bases molles avec les ions lanthanide(III) ou actinide(III) :

- La préorganisation des atomes donneurs mous sur le ligand. Un ligand donneur mou polydentate formera des complexes plus stables qu'un ligand mou monodentate, car l'effet chélate se manifeste par une diminution de l'entropie lors de la formation du complexe ^[18]. En effet, lorsque le premier atome donneur se lie à l'ion métallique, les autres atomes donneurs ont une liberté de mouvement restreinte autour de l'ion, ce qui diminue sensiblement leur entropie, comparativement à un nombre équivalent de ligands monodentates. De plus, l'effet sur le déplacement de l'eau devient beaucoup plus important, puisqu'un ligand polydentate requiert plusieurs sites de coordination autour du métal dans le complexe formé. Ainsi, l'orthophénantroline ^[19] et la 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine ^[20] ont été utilisées pour complexer sélectivement les actinides(III) en présence de lanthanides(III) en milieu aqueux .

- La densité de charge sur l'atome donneur mou. Plus la densité de charge est forte sur l'atome donneur mou, plus le complexe avec l'ion actinide est stable par rapport à l'ion lanthanide homologue. Ceci est attribué au caractère plus covalent de la liaison avec l'actinide ^[21].

^[18] Martell, A. E., Hancock, R. D. (1996). *Metal complexes in aqueous solution*, Plenum Press. New York.

^[19] Le Marois, G . (1979). *Complexes en solution de l'o-phénantroline avec les ions des éléments 4f et 5f aux valences II, III, V, VI*. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie -Paris VI.

^[20] Vitorge, P. (1984). *Complexation de lanthanides et d'actinides trivalents par la tripyridyltriazine. Applications en extra- ction liquide-liquide*. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

^[21] Smith, B. F., Jarvinen, G. D., Jones, M. M. , Hay, P. J.(1989). *Solv. Extr. Ion. Exch.* 7, 749-765.

4. Réaction avec l'eau

4.1. Hydratation

Pour les cations en solution aqueuse, un modèle (Burgess et al. en 1978) utilisant quatre zones différentes de solvation (zones A, B, C et D (Figure 4)) peut servir à illustrer des aspects importants de l'hydratation ^[14]. La zone A (ou sphère interne) correspond à la première sphère de coordination où les molécules d'eau sont directement liées au métal par des interactions ion-dipôle et où, leur nombre définit le premier nombre d'hydratation. Tous les cations en milieu aqueux organisent les molécules d'eau dans une deuxième sphère de coordination (zone B) dont le volume dépend fortement de la densité de charge du cation. Cette zone est dominée par de plus faibles interactions électrostatiques qui induisent l'ordre et des interactions de type 'liaison hydrogène'. Ensuite, la zone C est une région désordonnée dans laquelle les molécules d'eau orientées vers le cation sont confrontées à la structure 'liaisons hydrogène' des molécules d'eau dans la zone D. Ainsi la structure des molécules d'eau est intermédiaire à la structure ordonnée 'ion-dipôle' et l'arrangement tétraédrale que représente le solvant (zone D). Ce modèle est valable dans le cas de solutions suffisamment diluées où les cations sont suffisamment séparés de façon à avoir les zones B et C bien distinctes. Les mesures classiques (mobilités des ions, enthalpies et entropies des solutions) empêchent la distinction entre les molécules d'eau des zone A et B. Les méthodes de diffraction des rayons X, de fluorescence et spectroscopiques sont utilisées pour déterminer le nombre de molécules d'eau de la première sphère d'hydratation du cation.

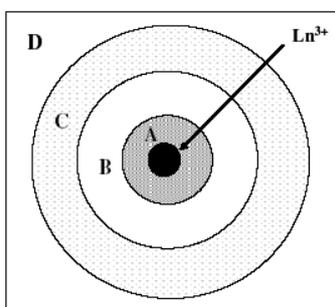


Figure 4: Zones d'hydratation d'un cation Ln^{3+} . Zone A, la première sphère d'hydratation et Zone B, la seconde sphère d'hydratation, Zone C, eau désordonnée, Zone D, le solvant ^[14]

Le nombre de molécules d'eau associées en première sphère de coordination des cations lanthanides a pendant longtemps été un des sujets les plus controversés de la chimie des lanthanides. Des mesures de diffraction des rayons X sur des solutions aqueuses concentrées de chlorures de lanthanides (environ 3 mol.L⁻¹) effectuées par Habenschuss et Spedding en 1979-80^[22] ont permis de déterminer le nombre de molécules d'eau de sphère interne. L'analyse des résultats montre que l'hydratation des lanthanides (III) sur la série est différente. En effet, le nombre d'hydratation est de 9 pour les lanthanides légers (La au Nd) et de 8 pour les lanthanides plus lourds (Tb au Lu). Ces résultats sont confirmés par des mesures de diffraction des neutrons en 1989 par Merbach et al ^[23, 24]. Quant aux lanthanides du milieu de la série, ils présentent des nombres de coordination intermédiaires. Deux explications sont avancées: soit ils présentent une structure qui est intermédiaire aux deux groupes, soit ils existent sous la forme des deux structures en équilibre. Il semblerait que les ions Sm³⁺ et Eu³⁺ existent en équilibre entre la forme octa-coordonnée et nona-coordonnée ^[25].

Tableau 3 : Nombre de molécules d'eau liées au cation Ln³⁺, déterminé par diffraction des rayons X (excepté pour Yb, diffraction des neutrons)^[14]

Lanthanide	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Tm	Yb	Lu
Nombres d'H ₂ O	9.1	9.2	8.9	8.8	8.3	8.2	7.9	8.2	8.1	7.9	8.0

- *Solvation dans des solvants mixtes et non-aqueux*

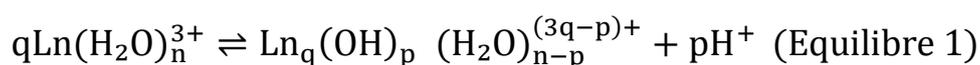
Les études de la solvation des éléments f dans des solvants mixtes aqueux du type eau / acétone, eau /acétonitrile et eau /dioxane montrent une solvation exclusive du cation par les molécules d'eau dans la première sphère de coordination même si la fraction molaire relative à l'eau est de 0,1. Cependant, des mélanges d'eau et de solvants plus donneurs tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) vont avoir tendance à solvater le cation par le donneur organique. La solvation préférentielle par le diméthylformamide (DMF) est également observée dans un mélange eau / DMF pour des fractions molaires en DMF inférieures à 0,7.

Des études de spectrofluorimétrie et de spectroscopie vibrationnelle sur la solvation des ions Ln³⁺ dans des solvants complètement anhydres ont été reportées par Bünzli et

al. La séquence d'affinité vis-à-vis des lanthanides (III) a été établie [26] est en accord avec le pouvoir donneur des solvants : DMSO > DMF ~ H₂O > acétone > acétonitrile

4.2. Hydrolyse

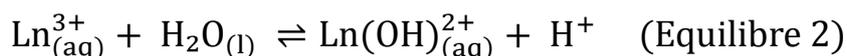
Les ions hydratés peuvent agir comme des acides de Brønsted en libérant des protons des molécules d'eau liées au cation pour former des complexes hydroxo selon l'équilibre 1 :



Avec

$$\beta_{pq} = \frac{[\text{Ln}_q(\text{OH})_p (\text{H}_2\text{O})_{n-p}^{(3q-p)+}] [\text{H}^+]^p}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}]^q}$$

La première étape d'hydrolyse peut s'écrire plus simplement selon l'équilibre 2 :



Les cations lanthanides s'hydrolysent à partir de pH = 6 avec de larges constantes d'hydrolyse (Equilibre 2) comprises entre 10⁻⁹ (La) et 10⁻⁸ (Lu) [27]. Ils forment des espèces mono- et polynucléaires telles que Ln(OH)²⁺, Ln(OH)₃, Ln(OH)₄⁻, Ln(OH)₂⁺, Ln₂(OH)₂⁴⁺, Ln₃(OH)₅⁴⁺ et, Ln₅(OH)₉⁶⁺. L'hydrolyse des ions lanthanides en milieu neutre et basique peut causer entre autre des problèmes de précipitation.

L'effet de l'hydrolyse en présence d'un agent complexant peut être estimé à partir des constantes d'hydrolyse et de stabilité. En effet, si les concentrations initiales en ligand L et en Ln (III) sont de 10⁻³ mol.L⁻¹, la stabilité du complexe LnL est de 10⁴ et le cation lanthanide Ln³⁺ présente une constante d'hydrolyse de 10⁻⁸ alors, à pH=7 le lanthanide existe sous la forme LnL à 72%, Ln³⁺ à 26% et Ln(OH)²⁺ à 3%.

[22] Habenschuss, A., Spedding, F. H. (1980). *J. Chem. Phys.* 73(1), 442-450.

[23] Cossy, C., Barnes, A. C., Enderby, J. E.; Merbach, A. E. (1989). *J. Chem. Phys.* 90(6). 3254-3260.

[24] Cossy, C., Merbach, A. E. (1988). *Pure Appl. Chem.* 60, 1785-1796.

[25] Helm, L., Merbach, A. E. (1999). *Coord. Chem. Rev.* 187, 151-181.

[26] Bünzli, J.-C. G., Milicic-Tang, A. (1995). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Vol 21 ; Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. Elsevier Science, chap 145. P 305-366.

[27] Rizkalla, E. N., Choppin, G. R. (1991). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*. Vol.15 ; Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. Elsevier Science, chap 103.

I.4. Magnétisme des ions 4f

Une propriété caractéristique des cations lanthanides trivalents est leur paramagnétisme résultant de la présence d'au moins un électron non-apparié dans leur orbitales 4f. Seuls les cations lanthane ($4f^0$) et lutécium ($4f^{14}$) sont diamagnétiques. Pour les éléments de transition 3d, le paramagnétisme est déterminé uniquement par le moment spin, la contribution angulaire orbitalaire du moment magnétique de l'ion étant annulée par l'interaction avec le champ environnant des ligands. Dans ce cas, le maximum du paramagnétisme coïncide avec le nombre maximum d'électrons non appariés dans les orbitales 3d. Pour les ions lanthanides, l'interaction spin-orbite est importante ce qui implique un couplage fort entre le moment orbitaire L et le moment angulaire de spin S.

Le moment magnétique de l'ion libre pour un état j est donné par :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \dots\dots\dots(1)$$

Où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total et g le facteur de dédoublement de Landé pour l'électron définis par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ et } |\mathbf{L} - \mathbf{S}| \leq \mathbf{J} \leq |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$$

et

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \dots\dots\dots(2)$$

Les valeurs des moments magnétiques des ions lanthanides sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Propriétés électroniques des ions lanthanides Ln^{3+} (μ_{eff} et g_j sont calculés à l'état fondamental à partir des équations 1 et 2) à (25°C)

Symbole	Configuration électronique Ln^{3+}	Niveau fondamental $^{2S+1}\text{L}_J$	1 ^{er} niveau excité	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	g_j	μ_{calc}	μ_{exp}
Ce	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200	0.86	2.54	2.5-2.8
Pr	[Xe]4f ²	³ H ₄	³ H ₅	2100	0.80	3.58	3.2-3.6
Nd	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1900	0.73	3.62	3.2-3.6

Pm	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600	0.60	2.68	*
Sm	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000	0.26	0.85	1.3-1.5
Eu	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀	⁷ F ₁	300	**	0	3.1-3.4
Gd	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	32000	2.00	7.94	7.9-8.1
Tb	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2000	1.50	9.72	9.2-9.7
Dy	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	3300	1.33	10.65	10.1-10.6
Ho	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ I ₇	5300	1.25	10.61	10.0-10.5
Er	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6500	1.20	9.58	9.2-9.6
Tm	[Xe]4f ¹²	³ F ₆	³ F ₄	5800	1.17	7.56	7.0-7.3
Yb	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10000	1.14	4.54	4.3-4.6

(*) : Pm est radioactif et les données expérimentales n'existent pas.

(**) : La formule (2) ne s'applique pas au cas j=0 ; g_j(max) a été estimé à 5

II. Approche thermodynamique de la complexation des lanthanides (III)

Dans cette partie nous allons faire un bilan des propriétés thermodynamiques des complexes de lanthanides (III) avec des ligands neutres et chargés à atomes donneurs oxygénés et azotés dans l'eau et dans les solvants organiques. Ainsi, nous allons voir quels sont les paramètres thermodynamiques (entropie ou enthalpie) qui gouvernent la complexation des lanthanides (III) dans ces différents milieux avec des exemples bien choisis.

II.1. Comportement dans l'eau

Tableau 5 : Valeurs des énergies libres de Gibbs, d'enthalpies standards et d'entropie standards d'hydratation (ΔG^0_{hyd} , ΔH^0_{hyd} , ΔS^0_{hyd}) des ions lanthanides à 298 K^[29]

Ln(III)	ΔG^0_{hyd} (KJ.mol ⁻¹)	ΔH^0_{hyd} (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0_{hyd} (KJ.mol ⁻¹)
La	-3193	-3326	-445
Ce	-3240	-3380	-471
Pr	-3278	-3421	-480
Nd	-3311	-3454	-481
Pm	-3341	-3482	-473
Sm	-3370	-3512	-475
Eu	-3397	-3538	-473
Gd	-3421	-3567	-491
Tb	-3450	-3600	-504
Dy	-3481	-3634	-513
Ho	-3510	-3663	-515
Er	-3537	-3692	-520
Tm	-3563	-3717	-517
Yb	-3587	-3740	-514
Lu	-3609	-3759	-503

Comme nous l'avons vu précédemment, les cations lanthanides (III) sont des acides de Lewis durs, par conséquent, ils se lient fortement à des bases dures tel que l'oxygène ce qui explique leur forte affinité pour les molécules d'eau. Ceci implique donc des valeurs d'enthalpie d'hydratation élevées qui diminuent du La^{3+} (-3326 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) au Lu^{3+} (-3759 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à comparer à l'ion Ca^{2+} chimiquement similaire (-1585 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les énergies libres et les enthalpies d'hydratation des lanthanides trivalents ont approximativement une dépendance linéaire avec le rayon ionique du cation ce qui traduit une augmentation de l'interaction ion-dipôle avec l'augmentation de la densité de charge du cation (Tableau 4). L'entropie d'hydratation est plus négative pour les lanthanides lourds (Tb-Lu) que pour les plus légers : Les premiers, étant plus durs, induisent en effet une structuration plus forte du solvant.

Dans l'eau, la complexation des cations lanthanides trivalents Ln (III) avec un ligand L peut être décomposée selon deux étapes^[28-43]. La première étape correspond à la désolvatation des deux entités impliquées dans le processus de complexation à savoir le ligand L et le cation métallique Ln^{3+} (Réaction 1). La deuxième étape met en jeu l'association des deux partenaires L et Ln^{3+} partiellement désolvatés (Réaction 2). Les paramètres thermodynamiques de ces deux réactions ne sont pas accessibles expérimentalement, mais la décomposition de la réaction de complexation en ces deux étapes permet de mieux comprendre la réaction globale.

^[28] Nash, K. L., Jensen, M. P. (2000). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths*. Vol 28 ; Gschneidner, K. A. Jr., Eyring, L. Elsevier Science, chap 180, p 311-371.

^[29] Nash, K. L. (1994). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol 18 ; Gschneidner, K. A. Jr., Eyring L., Choppin, G. R., Iander, H. H. Elsevier Science: Amsterdam, chap 121.

^[30] Weaver, B. (1974). *In Ion exchange and solvent extraction*; Marinsky, J. A., Marcus, Y., Eds. Marcel Dekker, Inc. New York, Vol. 6.

^[31] Hagström, I., Spjuth, L., Enarsson, A., Liljenzin, J. O., Skalberg, M., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Madic, C., Cordier, P. Y., Hill, C., François, N. (1999). *Solvent extraction and ion exchange*. 17(2), 221-242.

^[32] Boubals, N., Drew, M. G. B., Hill, C., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Madic, C., Russell, M. L., Youngs, T. G. A. (2002). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 55-62.

^[33] Zhu, Y., Chen, J., Jiaro, R. (1996). *Solvent extr. Ion exch.* 14, 61-68.

^[34] Modolo, G., Odoj, R. (1999). *Solvent extr. Ion exch.* 17, 33-52.

^[35] Choppin, G. R., Navratil, J. D., Schulz, W. W. (1985). *Eds. World Scientific, Singapore*.

^[36] Kolarik, Z., Müllich, U., Gassner, F. (1999). *Solvent extr. Ion exch.* 17, 23-32.

^[37] Drew, M. G. B., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Madic, C., Russell, M. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 2711-2720.

^[38] Drew, M. G. B., Hill, C., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Madic, C., Vaillant, L., Youngs, T. G. A. (2004). *New J. Chem.* 28, 462-470.

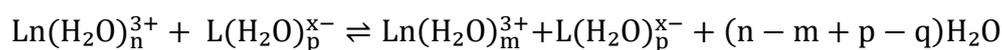
^[39] Cordier, P.-Y., (1997). *Séparation par extraction liquide-liquide des An (III) des Ln (III) par des nouvelles molécules : les picolinamides*. Thèse de l'Université Blaise Pascal.

^[40] Karmazin, L., Mazzanti, M., Gateau, C., Hill, C. (2002). *J. Chem. Commun.* 2892-2893.

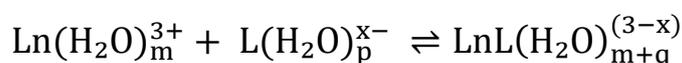
^[41] Watanabe, M., Mirvaliev, R., Tachimori, S., Takeshita, K., Nakano, Y., Morikawa, K., Mori, R. (2002). *Chem. Lett.* 1230-1231.

^[42] Jensen, M. P., Morss, L. R., Beitz, J. V., Ensor, D. D. (2000). *J. All. Comp.* 303-304, 137-141.

^[43] Choppin, G. R. (1989). *In Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earths Sciences*. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R. Chap 1. Chemical Properties of the Rare Earth Elements. Elsevier. p 1- 40: Amsterdam.



(Réaction 1: réaction de déshydratation)



(Réaction 2: réaction d'association)

La complexation implique la déshydratation partielle des entités L et Ln^{3+} ce qui entraîne une entropie positive ($\Delta_r S^0_{\text{desh}} > 0$) c'est-à-dire une augmentation du désordre par le déplacement des molécules d'eau. Cette déshydratation implique également une enthalpie défavorable ($\Delta_r H^0_{\text{desh}} > 0$). L'association du cation et du ligand déshydratés est favorable d'un point de vue enthalpique ($\Delta_r H^0_{\text{ass}} < 0$) et implique par contre une entropie négative ($\Delta_r S^0_{\text{ass}} < 0$). Les effets entropiques sont associés aux degrés de liberté à la fois du ligand et de l'ion métallique et consistent aussi bien en l'entropie translationnelle liée aux solutés impliqués lors de la complexation qu'à des formes internes de l'entropie liées à la liberté de rotation et de vibration des solutés ^[44,45].

Les changements enthalpique $\Delta_r H^0_c$ et entropique $\Delta_r S^0_c$ globaux reflètent la somme de ces contributions opposées à savoir la déshydratation et l'association du ligand et du cation lanthanide. Par conséquent, la stabilité des complexes formés entre les cations lanthanides et les ligands organiques dans l'eau dépend de nombreux paramètres:

- L'hydratation de l'ion métallique libre, du ligand libre et du complexe,
- La force de l'interaction électrostatique entre le cation acide et les atomes donneurs basiques du ligand,
- L'entropie translationnelle corrélée au changement du nombre d'espèces diffusant à travers la solution,
- L'entropie interne liée à la perte de degré de liberté translationnel, vibrationnel et rotationnel du ligand lors de sa coordination à l'ion métallique.

^[44] Martell, A. E., Hancock, R. D., Motekaitis, R. (1994). *J. Coord. Chem. Rev.* 133, 39-65.

^[45] Vallet, V., Wahlgren, U., Grenthe, I. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* 125, 14941-14950.

II.2. Les ligands du type: carboxylates / aminocarboxylates

Les paramètres thermodynamiques de la réaction de complexation des lanthanides (III) par les ligands aminocarboxylates dans l'eau ont été largement étudiés et leur analyse a été très utile pour la compréhension de la chimie de coordination des ions lanthanides en solution. Ces ligands chargés forment des complexes très stables avec les lanthanides (III) dans l'eau.

La nature ionique de la liaison cation métallique-ligand a été confirmée par l'observation d'une corrélation linéaire (Figure 5) entre le logarithme de la constante de stabilité du complexe ($\log \beta_{101}$) et la basicité du ligand ($\sum pK_a$)^[46]. Cette corrélation linéaire n'est vérifiée que pour des complexes pour lesquels aucune contrainte stérique forte n'est présente. Le caractère linéaire du tracé reflète l'affinité parallèle des ligands pour les ions lanthanides (III) et les protons.

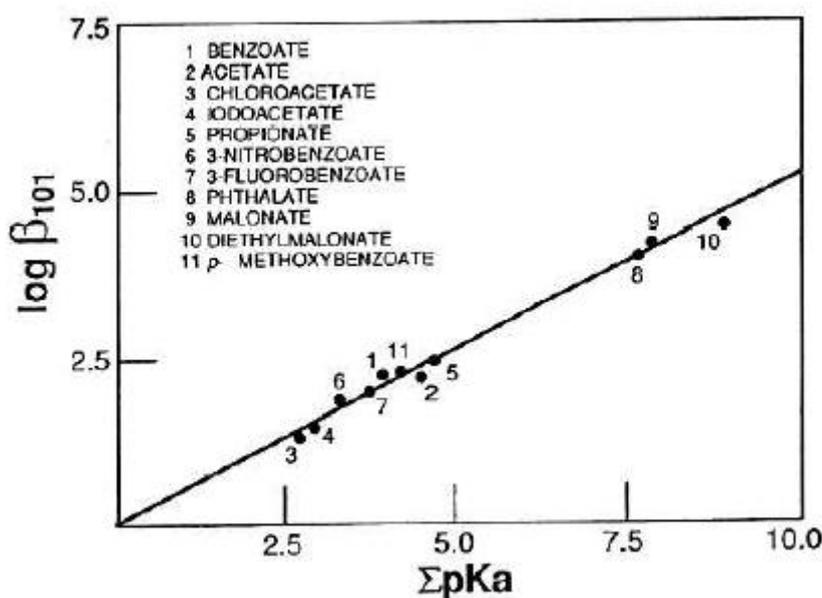


Figure 5 : Relation entre les constantes de stabilité $\log \beta_{SmL}$ des complexes de Sm (III) et les constantes d'acidité des ligands^[46]

^[46] Choppin, G. R. (1997). *J. All. Comp.*, 249, 1-8.

Pour un lanthanide (III) donné, une corrélation linéaire a été trouvée entre l'entropie de complexation et le nombre de fonctions carboxylates présentes dans le ligand et participant à la coordination (Figure 6). Les valeurs de l'entropie de complexation sont donc gouvernées par l'entropie de déshydratation liée à la coordination des carboxylates qui déplacent ainsi les molécules d'eau du cation métallique et du ligand chargé. De plus, des mesures de temps de vie de luminescence sur des complexes Eu - aminocarboxylates confirment que l'entropie de complexation positive est bien corrélée à la déshydratation. En effet, la figure 7 montre la corrélation linéaire entre le nombre de molécules d'eau déplacées de la première sphère d'hydratation de l'ion Eu (III) par le ligand et les valeurs d'entropie de complexation.

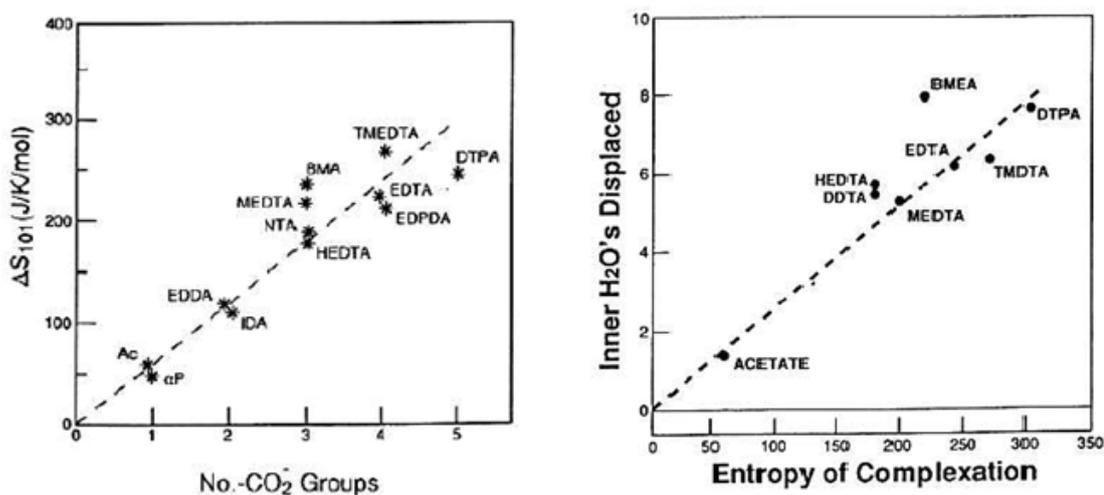


Figure 6 : Corrélation de l'entropie de complexation $\Delta_r S^{\circ}$ et du nombre de groupes carboxylates pour la complexation de Sm^{3+} avec les ligands acétate (Ac), α -picolinate (α P) et aminopolycarboxylates dans l'eau [46]

Figure 7 : Corrélation entre le nombre de molécules d'eau déplacées de la première sphère d'hydratation d'Eu (III) avec l'entropie de complexation pour différents ligands [46]

Les données thermodynamiques sur la complexation des Ln (III) dans l'eau avec les ligands organiques peuvent être interprétées comme reflétant les effets de la complexation sur la structure hydratée du cation métallique [47]. La formation d'un complexe de sphère interne perturbe suffisamment l'hydratation du cation pour conduire à des valeurs d'entropie et d'enthalpie de déshydratation positives.

[47] Grenthe, I. (1978). *Kemia-Kemi*. 5(6), 234-237.

La formation spontanée du complexe est donc attribuée à un changement favorable de l'entropie prédominant par rapport à un changement enthalpique défavorable observé pour les plus simples acides carboxyliques tels que les acides acétique, propionique et isobutyrique. Par exemple, la formation du complexe $\text{Eu}(\text{acétate})^{2+}$ est légèrement endothermique avec une entropie de complexation positive. Ces valeurs positives indiquent que la déshydratation est plus forte que l'interaction Ln-acétate. Au contraire, la formation du complexe $\text{Eu}(\text{edta})^-$ est exothermique avec une entropie de complexation plus fortement positive. La déshydratation domine donc le terme entropique $\Delta_r S_c^0$ qui est nettement plus élevé que celui mesuré pour $\text{Eu}(\text{acétate})^{2+}$. Cependant, $\Delta_r H_c^0$ est négative indiquant que l'énergie d'interaction totale métal - ligand est plus importante pour le ligand hexadente.

Tableau 6 : $\Delta_r H_c^0$, $\Delta_r S_c^0$ et $\Delta_r G_c^0$ pour les complexes $\text{Eu}(\text{acétate})^{2+}$ (2,0 mol/L NaClO_4) et $\text{Eu}(\text{edta})^-$ (0,5 mol/L NaClO_4)^[48] dans l'eau à 298 K.

	$\Delta_r H_c^0$ (KJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S_c^0$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_r G_c^0$ (KJ.mol ⁻¹)
Eu(acétate)²⁺	+5.9	+56	-11.7
Eu(edta)⁻	-23	+234	-93

L'évolution des termes d'enthalpie et d'entropie de complexation sur la série des lanthanides reflète largement les changements d'hydratation des lanthanides (III). En effet, les termes $\Delta_r H_c^0$ et $\Delta_r S_c^0$ augmentent avec la densité de charge du cation métallique comme les valeurs de déshydratation des ions libres (Figure 8a et 8b). Une cassure dans l'évolution de ces deux termes est souvent observée au milieu de la série des Ln (III) (Gd - Eu) et peut s'expliquer par le changement du nombre d'hydratation des Ln (III).

^[48] Choppin, G. R., Liu, Q., Sullivan, J. C. (1985). *Inorg. Chem.* 24, 3968-3969.

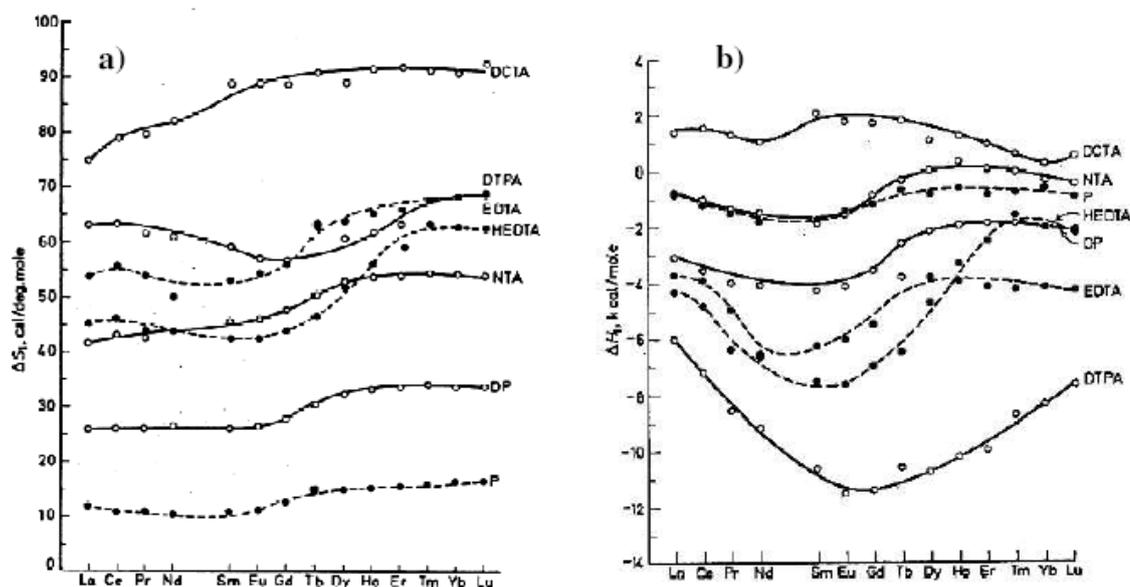


Figure 8: Entropies (a) et enthalpies (b) de complexation des Ln (III) par des ligands chargés dans l'eau ($I = 0,5\text{mol/L NaClO}_4$) à 298°K ^[49]

Les variations d'enthalpies et d'entropies de complexation sont souvent irrégulières sur la série des éléments 4f, l'énergie libre de complexation évolue quant à elle régulièrement et décroît du La au Lu pour de nombreux ligands.

Ces observations ont conduit G. R. Choppin^[49] à postuler l'existence d'une compensation entre les enthalpies et les entropies de l'étape de déshydratation. Ceci permet en effet d'expliquer l'évolution électrostatique de $\Delta_r G_c^0$, qui est alors caractéristique de l'étape d'association ($\Delta_r G_{\text{ass}}^0$) et donc de l'interaction métal-ligand qui croît sur la série des cations Ln^{3+} . Il est cependant nécessaire de noter que de nombreux systèmes montrent une évolution non électrostatique de $\Delta_r G_c^0$ (par exemple, le ligand DTPA).

^[49] Choppin, G. R. (1971). *Pure Appl. Chem.* 27, 23-41.

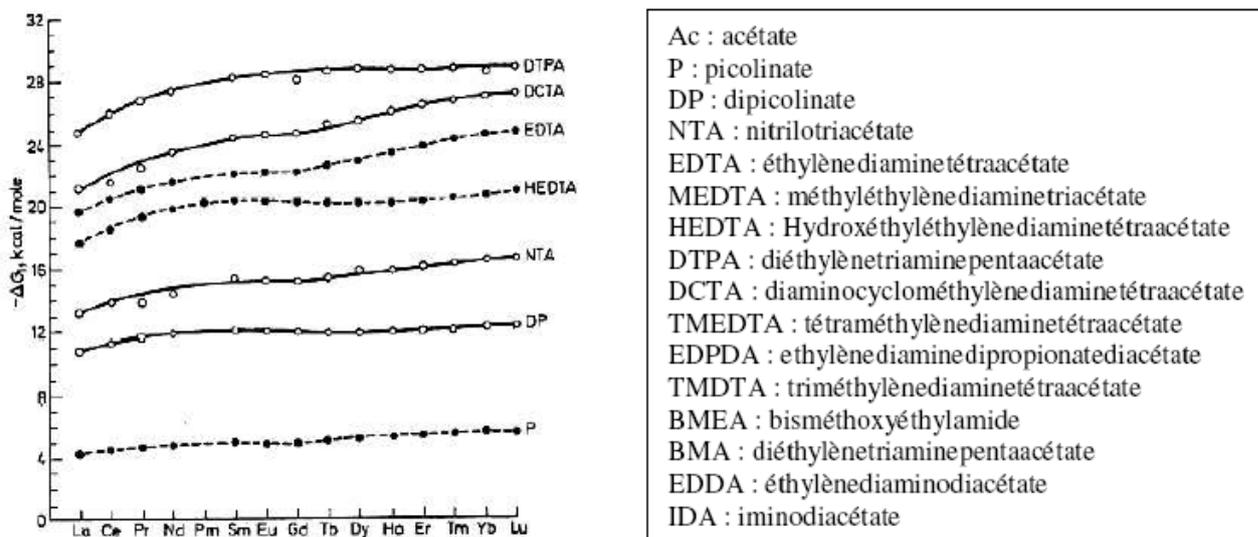


Figure 9 : Energies libres de complexation des Ln (III) par des ligands dans l'eau ($I = 0,5$ mol/L NaClO_4) à 298°K [49]

D'une manière générale, la complexation des lanthanides (III) par des ligands aminocarboxylates dans l'eau est gouvernée par une forte entropie de complexation positive et par une enthalpie de complexation négative pour les ligands polydentés.

Chapitre 2

Techniques utilisées

I. Méthodes de caractérisation

Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. La spectroscopie de Fluorescence X, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à champs magnétiques élevés ainsi que les sources de rayonnement (neutrons, synchrotrons) sont très utilisées dans les caractérisations de ces molécules. Selon les expériences que l'on doit réaliser, on s'orientera vers une technique bien précise. L'objet de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques. La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la Spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, l'analyse thermique et magnétique.

I.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF)

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés à l'aide des spectromètres à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES et Perkin Elmer GX 2000. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400 cm^{-1} .

I.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.

La cristallographie est par excellence la méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumises à des transformées de fourrier et des itérations d'affinement par moindres carré jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé.

Lorsqu'un cristal est soumis à un flux de rayons X, un phénomène de diffraction à lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques :

Ces angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont donc nommées par leurs indices de Miller (hkl).

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal, qui est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct.

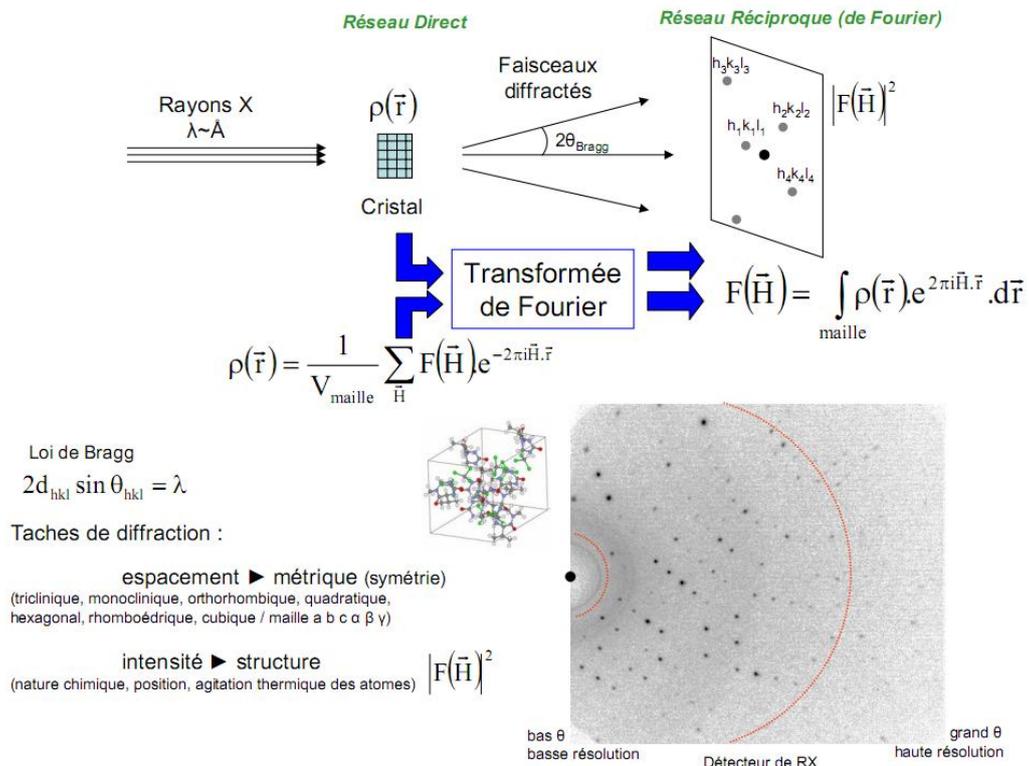


Figure 1 : Principe de la diffraction des RX sur monocristal

Dans le cadre de la théorie de la diffraction cinématique des rayons X, les intensités de diffraction sont déterminées par la relation :

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F^*(hkl) \text{ Où}$$

$F(H)$ sont les coefficients de Fourier de la fonction densité électronique du cristal $\rho(r)$

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r},$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Ces facteurs de structure sont donc généralement des nombres complexes que l'on peut représenter sous forme polaire :

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i \cdot \varphi(hkl)}$$

Avec le module $|F(hkl)|$ et la phase $\varphi(hkl)$.

Cependant comme le montre la première relation, le processus de mesure ne donne accès qu'au module de cette Transformée de Fourier, l'information de la phase étant alors perdue. La perte de l'information sur la phase des facteurs de structure empêche alors toute reconstruction directe de la fonction densité électronique $\rho(\vec{r})$ à partir de l'expérience de diffraction. Dans la pratique, ce problème est contourné en recherchant quel modèle atomique du cristal reproduit au mieux les intensités diffractées mesurées (résolution structurale, affinement...).

L'analyse structurale peut se diviser en différentes étapes :

1. Sélection et montage d'un monocristal.
2. Etude préliminaires.
3. Collecte et réduction des données.
4. Solution de la structure.
5. Affinement de la structure.
6. Analyse, interprétation et présentation des résultats.

1. Sélection et montage d'un monocristal

Le choix du cristal est primordial, l'utilisation d'un bon microscope, si possible polarisant, est nécessaire.

La première exigence, qui est capitale, est de disposer d'un bon monocristal. Il n'est pas nécessaire qu'il ait des faces parfaites bien que cela soit souvent un critère de qualité. La situation idéale serait une sphère, forme qui fait disparaître les effets de l'absorption; cependant ce n'est pas indispensable car il existe maintenant d'excellentes méthodes de correction d'absorption, transparentes pour l'utilisateur, même si elles reposent sur un principe empirique comme le programme de calcul DIFABS par exemple.

Il est absolument indispensable que l'échantillon soit un cristal unique (exempt de macles) dont la présence peut être souvent détectée à l'observation microscopique qui révèle les angles rentrants. Il existe des cas où la cristallisation ne conduit qu'à des cristaux maclés.

Le cristal choisi ne doit être ni trop gros, ni trop petit, et de forme aussi régulière que possible. Trop petit, il ne diffracte pas assez ; trop gros, il ne baigne plus totalement dans le faisceau et l'homogénéité des mesures n'est plus assurée, sans compter les effets de l'absorption qui deviennent d'autant plus gênants et difficiles à corriger que les atomes contenus dans le cristal comportent davantage d'électrons. Avec un peu d'habileté, il est possible de « tailler » un cristal sous microscope avec une lame de rasoir ou une pointe métallique acérée. Une dimension de l'ordre du demi-millimètre est souvent satisfaisante.

Si le cristal est sensible, le montage en boîte à gants sous tube de Lindemann peut s'avérer nécessaire. Si vous avez la chance d'avoir sur votre diffractomètre, un système basse température azote, vous pouvez monter des cristaux très sensibles dans une huile perfluorée qui d'une part protège le cristal et d'autre part permet de le fixer sous l'effet du jet gazeux froid. En dehors du tube de Lindemann, le support peut être une baguette de verre,

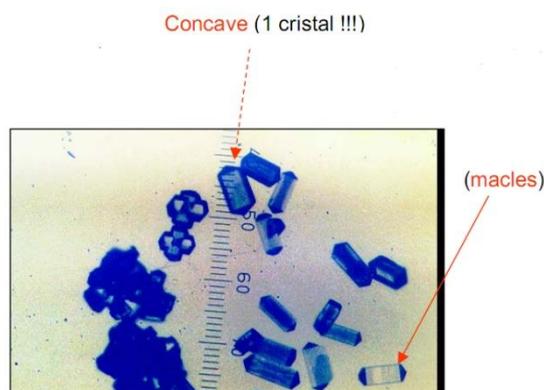


Figure 2 : La sélection du cristal sous microscope

2. Etudes préliminaires

Les premières étapes consistent donc à placer le cristal sur une tête goniométrique, à positionner cette dernière sur le diffractomètre et à centrer le cristal afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre.

Une fois ce centrage réalisé, il faut définir ce que l'on appelle la matrice d'orientation c'est-à-dire la matrice qui permet de passer du système d'axe du cristal à celui du diffractomètre et réciproquement.

Après avoir centré le cristal sur le diffractomètre, il faut donc rechercher un certain nombre de réflexion, puis les indexer pour déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin.

3. Collecte et réduction des données

3.1. Collecte des données

Une fois déterminés les paramètres de maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de θ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (Stabilité de tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan.

Détecteur ponctuel :

(i) *Type et largeur du balayage* : Le balayage d'une réflexion se fait grâce aux mouvements 2θ (positionnement du compteur) et ω (positionnement du cristal). La méthode la plus utilisée est le balayage $\omega/2\theta$. Mais on peut utiliser un balayage uniquement en ω qui peut être utile pour éviter des recouvrements dans le cas de grands paramètres de maille ou lorsque les réflexions ont un profil large. La largeur du balayage doit être judicieusement choisie pour bien enregistrer toute la réflexion. Il vaut mieux un balayage trop large qu'un balayage trop étroit qui peut tronquer les réflexions.

(ii) *Choix du collimateur* : il s'agit de trouver un compromis d'une part pour réduire le bruit de fond et d'autre part éviter de tronquer la réflexion. Il faut que le cristal baigne bien dans faisceau RX. En général, on adapte plutôt la taille du cristal à la dimension du collimateur.

(iii)

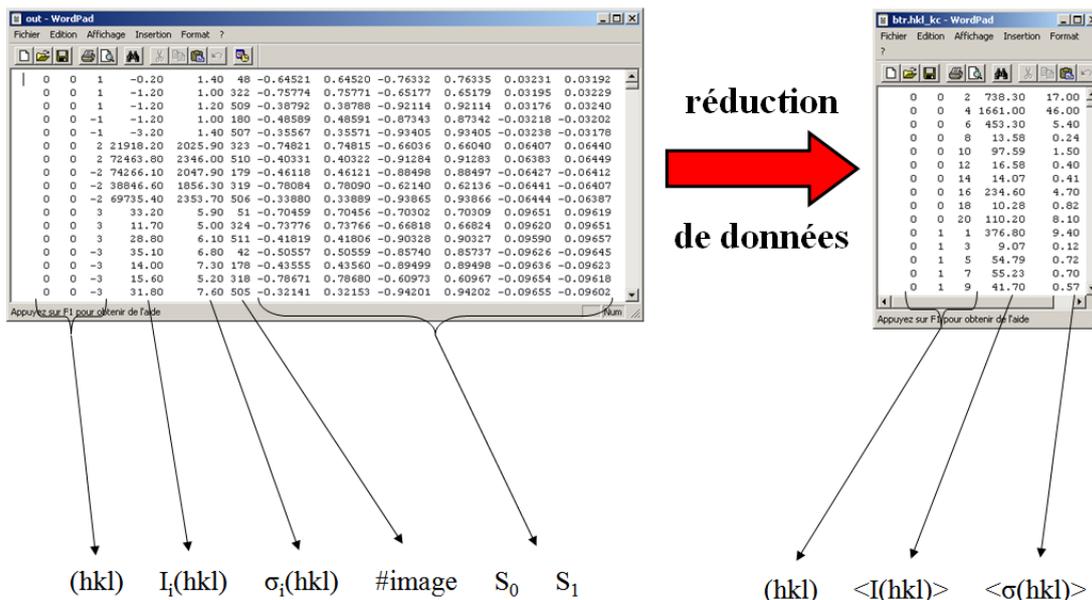
Détecteur Plan :

L'apparition de diffractomètre équipés de détecteurs plans remonte au début des années 1990 avec les plaques sensibles (Imaging plate) et à partir de 1994 les caméras CCD (Charge-coupled device). Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages :

4. Enregistrement simultané de plusieurs réflexions
5. Possibilité d'enregistrer plus rapidement.
6. Le temps de mesure n'est plus dépendant de la symétrie.
7. Examen rapide des échantillons.
8. Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires (peu recommandé).
9. Enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg).
10. Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille.
11. Plus grande tolérance vis-à-vis de cristaux de mauvaise qualité.
12. Visualisation possible du réseau réciproque et détection des défauts (macle, cristaux multiples...).

3.2. Réduction des données

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg $I(hkl)$ desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs de structure $|F(hkl)|$ correspondants. Pour obtenir $|F(hkl)|$, il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs symétriques, ainsi que de moyenniser cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle « réduction des données ». Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. On obtient un jeu de données contenant les indices, le facteur de structure et l'écart type(σ) pour chaque réflexion.



S_0 et S_1 : Directions des vecteurs incidents et diffractés par rapport au réseau réciproque

Figure 3 : Réduction de données

4. Résolution de la structure

La résolution d'une structure cristalline est de façon générale le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille. Au début d'une résolution structurale, voici ce qui est connu et ce qui ne l'est pas :

1- Structure :

- Le contenu de la maille est supposé connu.
- Les positions des atomes sont inconnus.

2- Image de diffraction :

- Les modules des Facteur de structure sont connus.
- Les phases sont inconnues.

La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite. Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux importantes méthodes de détermination structurale, 'Patterson' et 'méthodes directes' diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

4.1. Patterson

Le principe de cette méthode est très simple, on ignore simplement le problème de la phase. La densité électronique (ρ) pour un point quelconque de la maille peut être calculée grâce à une série de Fourier.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{|F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)]\}$$

Où V est le volume de la maille et la sommation est réalisée sur l'ensemble des données. Le problème c'est que les phases ne sont pas connues. Toutefois, il existe une sommation que l'on peut réaliser à partir des données connues :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{|F(hkl)|^2 \cos [2\pi(hu + kv + lw)]\}$$

Cette fonction est connue sous le nom de « Fonction de Patterson » du nom de son inventeur, A.L.Patterson. Sa signification peut être visualisée en se rappelant que l'amplitude de chaque facteur de structure contient l'information sur la nature et la position des atomes dans une famille de plan diffractant.

$$F(h) = \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad F(-h) = \sum_n f_n \exp(-2\pi i h x_n)$$

$$|F(h)|^2 = F(h) \times F(-h) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i h (x_m - x_n))$$

Il ressort de ces équations que l'ensemble des valeurs de $|F(h)|^2$ contient les facteurs de structures d'une structure contenant des objets dont les intensités sont les produits des différentes paires d'atomes dans la structure f_m et f_n et dont les positions sont les vecteurs entre les positions atomiques (x_m-x_n). La même démonstration s'applique pour un espace à 3 dimensions.

L'utilisation des uvw à la place de xyz est là pour bien souligner que l'espace dans lequel la sommation de Patterson est effectuée n'est pas l'espace ordinaire.

4.2. Les méthodes directes

Les deux programmes utilisés sont SHELXS-86 et Sir qui existent sous différentes versions.

- Les programmes SHELX :

La plus ancienne version est SHELXS-86 qui permet d'obtenir la structure soit par méthodes directes, soit par Patterson. SHELXS-97 est une version plus récente qui fournit les mêmes informations que SHELXS-86 à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé. Le dernier programme de George Sheldrick est SHELXD qui lui est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

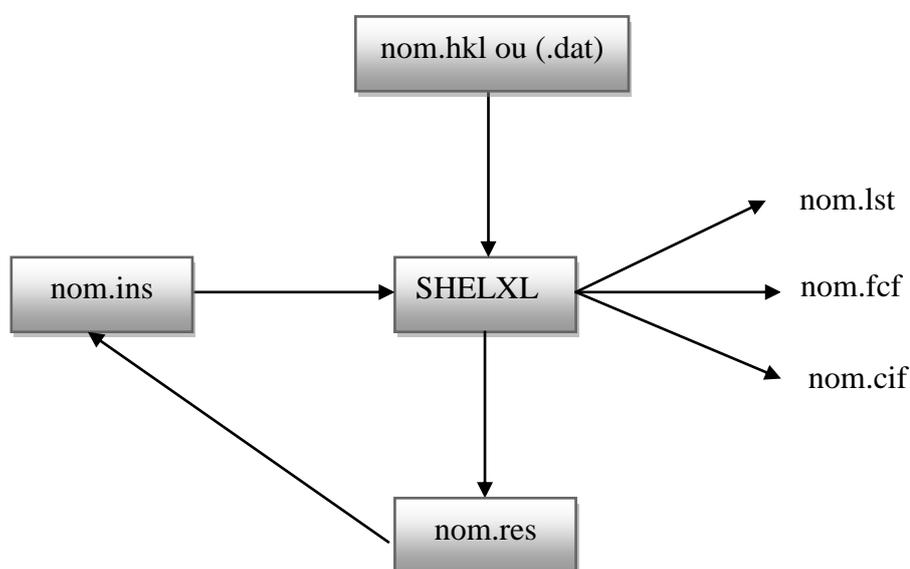
- Les programmes Sir :

Les deux versions pour les petites molécules sont Sir92 et Sir97, La différence avec les programmes SHELXS est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics. Les programmes Sir92 et Sir97 sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH₂Cl₂, CHCl₃,...). Le programme Sir2004 est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines. L'ensemble de ces programmes possède une sortie au **.res** au format SHELXL-97 qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**.

5. Affinement de la structure

A la fin des quatre étapes précédentes, on obtient les coordonnées atomiques soit de la totalité du motif hors hydrogène, soit seulement d'une partie de la structure. Fréquemment, en particulier lorsque le modèle est trouvé grâce aux méthodes directes, l'assignation des atomes peut être correcte et certains atomes n'ont même pas d'assignation (pics). De plus, les coordonnées sont très souvent approximatives et de nombreux détails de la structure restent à déterminer : atomes légers, hydrogènes, solvants, désordres, etc. Le chemin qui mène du modèle initial à la structure finale et publiable est appelé '*Affinement de la structure*'. Dans la plupart des cas, ce chemin est une autoroute qui conduit très rapidement à la structure, mais ce chemin peut être parfois très difficile et demande beaucoup de temps et d'effort.

Le programme le plus utilisé dans l'affinement est le SHELXL. Le principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous :



Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$ et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les

fichiers **cif** et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats.

Voici un exemple de fichier **.ins** :

```
TITL La in space group P 21/a
CELL 0.71073 13.6940 6.8880 16.9290 90.000 112.417 90.000
ZERR 4.00 0.0130 0.0060 0.0160 0.016 0.012 0.012
LATT 1
SYMM 1/2- X, 1/2 + Y, - Z
SFAC C H N
UNIT 68 72 16
MERG 2
FMAP 2
PLAN 20
L.S. 4
FVAR 0.99688
N1 3 0.675327 0.552871 0.585887 11.00000 0.02599
N2 3 0.758975 0.790509 0.505354 11.00000 0.06036
N3 3 1.025041 0.384352 0.631808 11.00000 0.03861
N4 3 0.484109 0.623010 0.476009 11.00000 0.03500
C1 1 0.606974 0.565968 0.785146 11.00000 0.03503
C2 1 0.699771 0.431402 0.640958 11.00000 0.03936
HKLF 4
END
```

Toutes les instructions sont basées sur un maximum de 4 caractères comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc.... Les atomes doivent être placés entre l'instruction UNIT et la dernière instruction HKLF.

Le programme SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (*merging*) est contrôlé par l'instruction MERG : les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques. Les facteurs R_{int} et R_{sigma} sont calculés grâce aux formules suivantes :

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \qquad R_{sigma} = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum F_0^2}$$

Dans la première équation, les deux sommations impliquent toutes les réflexions pour lesquelles une moyenne a été calculée. $\langle F_0^2 \rangle$ est la valeur moyenne de toutes les réflexions équivalentes mesurées. Dans la deuxième équation, la sommation est faite

sur l'ensemble des réflexions qui sont dans la liste après avoir été moyennées et le σF_0^2 est la déviation standard estimée pour une réflexion moyennée.

5.1. Les moindres carrés

Le modèle initial n'est pas le résultat direct d'une expérience de diffraction mais une interprétation de la densité électronique calculée à partir des intensités mesurées et de phases obtenues d'une certaine façon. De nouvelles phases plus précises peuvent être calculées à partir des positions atomiques ce qui permet de recalculer plus précisément la densité électronique. A partir de cette nouvelle carte de densités, il est possible de mieux préciser la position des atomes déjà en place mais aussi de localiser d'autres atomes. Une fois que le modèle apparaît correct, il est alors possible de mieux décrire les atomes en leur affectant des facteurs d'agitations thermiques anisotropiques (ellipsoïdes) plutôt qu'isotropes (sphères). A ce stade de l'affinement, il est alors possible de localiser les atomes d'hydrogène ou de calculer leurs positions. L'ensemble de la procédure pour obtenir le modèle le plus proche de la réalité est ce que l'on appelle l'affinement.

Tout au long de cette procédure, il est impératif d'évaluer le modèle que l'on construit. Il existe de nombreuses approches mathématiques pour définir une fonction qui est supposé avoir un minimum pour le meilleur modèle possible. Dans le cas des petites molécules, la méthode de choix est l'affinement par moindres carrés : à partir d'une transformée de Fourier, un jeu complet de facteur de structure est calculé pour le modèle. Les valeurs calculées sont alors comparées aux valeurs mesurées. Le meilleur modèle et celui qui minimise la fonction M :

$$M = \sum (F_o^2 - F_c^2)^2 \quad \text{ou} \quad M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

Dans ces deux fonctions, **F** est le facteur de structure et les indices **o** et **c** se réfèrent aux valeurs observées et calculées. Chaque opération dans ces sommations est multipliée par un poids individuel **w** qui reflète la confiance que l'on a dans l'observation et qui est calculée à partir de la déviation standard **σ** de la mesure.

5.2. Les facteurs d'accord ou de fiabilité.

La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord **R**. Ces facteurs doivent converger vers un minimum et doivent être fournis lorsque la structure est publiée. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le facteur pondéré basé sur les F^2 : **wR** (ou **wR2** dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

$$wR = \left[\frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$$

- Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les F : **R** (ou **R1** dans SHELXL).

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

- Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : **GooF**, **Gof**, ou simplement **S**.

$$S = \left[\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2}$$

Dans cette équation, N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de 1.

6. Analyse, interprétation et présentation des résultats

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats,

il faut être sûr que le modèle est correct et que l'affinement est réussi. Il existe de nombreux critères pour juger de la validité d'une structure :

- Valeurs des facteurs d'accords **R** et **wR2**.
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).
- Le GOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3, Mercury , Diamand, Platon et POV-Ray sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

Les études de diffractions des rayons X sur monocristal ont été effectuées à l'unité de recherche CHEMS de l'université Mentouri de Constantine, au laboratoire de chimie de coordination LCC du centre national de recherche scientifique (CNRS) de Toulouse et au laboratoire CRM2 de l'université de Nancy I.

I.3. Analyse thermique A.T.G /A.T.D

1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Mesure la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de haute sensibilité lorsque cet échantillon est chauffé, sous vide, sous atmosphère oxydante, réductrice ou inerte. Les courbes enregistrées, appelées thermogrammes, ont été obtenues sous azote. Deux techniques sont couplées à la TG : l'analyse thermique différentielle (ATD) et la spectrométrie de masse (SM) en phase gazeuse. La TG fournit une indication précise concernant la perte de masse globale, mais ne fournit aucune indication sur la nature des gaz émis. La spectrométrie de masse complète la TG en mesurant la masse molaire des molécules de gaz émises. La connaissance des masses molaires des gaz dégagés, alliée à la connaissance chimique de l'échantillon, permet de déterminer presque systématiquement la nature exacte de ces gaz.

2. L'analyse thermique différentielle (ATD)

Mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température ΔT entre la référence T_r et l'échantillon T_e ($\Delta T = T_r - T_e$) est suivie puis tracée en fonction de T_e sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les réactions chimiques peuvent être exothermiques ou endothermiques. Dans le cadre de ce travail, Les analyses thermogravimétriques, couplées à l'analyse thermique différentielle et la spectrométrie de masse (SM) en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil de type Thermal Analysis Instruments où les conditions expérimentales et d'enregistrements sont:

1. Masse des échantillons à analyser : 10 à 20 mg.
2. Domaine de température : 30°C-1000°C.
3. Vitesse de chauffage du four : 10°C/min.
4. Atmosphère : Azote.

Les études thermiques ont été effectuées sur une thermobalance SETARM 92-16.18 couplée à un spectromètre de masse quadripolaire LEYBOLD QX2000 permettant l'analyse des effluents gazeux lors de la décomposition des composées, au laboratoire LCC du centre national de recherche scientifique (CNRS) à Toulouse.

I.4. Le magnétisme

La compréhension des phénomènes magnétiques observés dans les composés étudiés passe par la description des interactions magnétiques qui vont s'instaurer entre chacun des électrons non appariés. Les paramètres essentiels qui interviennent alors sont le champ magnétique H auquel est soumis le système, le spin électronique S associé à l'électron célibataire considéré et l'ensemble des spins électroniques S_i et nucléaires I_i environnants. Le moment orbital L de chacun des électrons considérés peut aussi participer à ces phénomènes.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre MPMS-XI QUANTUM DESIGN (Cryo-aimant 7T; Cryosta 2K-400K; Four 300-800K).

Chapitre 3

Complexation de lanthanides trivalents par des ligands oxygénés et sulfatés

1-Introduction

Le développement de complexants des cations lanthanides trivalents a connu un essor considérable ces dernières décennies. En effet, ces ions possèdent des propriétés magnétiques et spectroscopiques exceptionnelles. Ces propriétés peuvent être modulées par les ligands entrant dans leur sphère de coordination afin de mettre au point des agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM)^[50], des sondes luminescentes permettant des détections *in vitro* ou *in vivo*^[51], comme matériaux magnétiques moléculaires^[52], et dans l'extraction des actinides^[53].

Dans ce domaine, beaucoup de travaux ont été axés sur la conception et l'assemblage des complexes de lanthanides avec des ligands organiques carboxyliques tels que les dérivés des acides^[54-57], β -dicétone^[58-60], cryptands^[61,62], calixarènes^[63-66], podands^[67,68], les ligands hétérocyclique et les protéines^[69]. La complexation des lanthanides Ln(III) par des acides carboxylique est assez récente^[70-72], puisque les premières études datent de la fin des années 1980 et présente un grand intérêt du point de vue théorique et pratique à savoir la coordination, l'environnement des ions lanthanides et le mode de coordination des ligands.

^[50] Aime, S., Botta, M., Fasano, M., Terreno, E. (1998). *Chem. Soc. Rev.* 27, 19.

^[51] Liu, W.S., Jiao, T.Q., Li, Y.Z., Liu, Q.Z., Tan, M.Y. Wang, H., Wang, L.F. (2004). *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2280.

^[52] Ishikawa, N., Sugita, M., Wernsdorfer, W. (2005) *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3650.

^[53] Drew, M.G.B., Iveson, P.B., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Spjuth, L., Cordier, P.-Y., Enarsson, A., Hill, C., Madic, C. J. (2000). *Chem. Soc., Dalton Trans.* 821.

^[54] Wang, Y.B., Zheng, X.J., Zhuang, W.J., Jin, L.P. (2003). *Eur. J. Inorg. Chem.* 3572.

^[55] Wang, Z.M., Van de Burgt, L.J., Choppin, G.R. (2000). *Inorg. Chim. Acta.* 310, 248.

^[56] Cao, R., Sun, D.F., Liang, Y.C., Hong, M.C., Tatsumi, K., Shi, Q. (2002). *Inorg. Chem.* 126, 2087.

^[57] Lam, A.W.H., Wong, W.T., Gao, S., Wen, G.H., Zhang, X.X. (2003). *Eur. J. Inorg. Chem.* 149.

^[58] Gilberto, F.D.S., Severino, A.J., Blenio, J.P.D.S., Eronides, F.D.S. (1998). *J. Opt. Mater.* 11, 23.

^[59] Nassar, E.J., Calefi, P.S., Rosa, I.L.V., Serra, O.A. (1998). *J. Alloys Compd.* 838.

^[60] Bassett, A.P., Magennis, S.W., Glover, P.B., Lewis, D.J., Spencer, N., Parsons, S., Williams, R.M., Cola, L.D., Pikramenou, Z., J. (2004). *Am. Chem. Soc.* 126, 9413.

^[61] Galaup, C., Picard, C., Cathala, B., Cazaux, L., Tisnes, P. (1999). *Helv. Chim. Acta.* 82, 543.

^[62] Blasse, G., Dirksen, G.J., Sabbatini, N., Perathoner, S. *Inorg. (1987). Chim. Acta.* 133, 167.

^[63] Prodi, L., Pivari, S., Bolletta, F., Hissler, M., Ziessel, R. *Eur. (1998). J. Inorg. Chem.* 1959.

^[64] Ramirez, F.D.M., Charbonniere, L., Muller, G., Scopelliti, R., Buzli, J.C.G. (2001). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3205.

^[65] Thuery, P., Nierlich, M., Vicens, J., Takemura, H. (2002). *Polyhedron.* 19, 2673.

^[66] Buzli, J.C.G., Ihringer, F. (1996). *Inorg. Chim. Acta.* 246, 195.

^[67] Jones, P.L., Amoroso, A.J., Jeffery, J.C., McCleverty, J.A., Psillakis, E. (1997). *Inorg. Chem.*, 36, 10.

^[68] Bardwell, D.A., Jeffery, J.C., Jones, P.L., Ward, M.D. (1997). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2079.

^[69] Horrocks De Jr, W.W., Bolender, P., Smith, W.D., Supkowski, R.M. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5972.

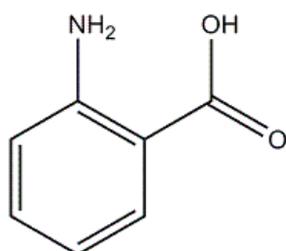
^[70] Li-Qin Xiong and Chuan-Min Qi. (2007). *Acta Cryst.* C63, m10-m12.

^[71] Meenakshi Dan, G. Cottereau, C.N.R. Rao. (2005). *Journal of Solide State Sciences.* 7, 437-443.

^[72] Vaidhyathan, R., Serinivvasan Natarajan. (2004). *Journal of Solide State Chemistry.* 177, 1444-1448.

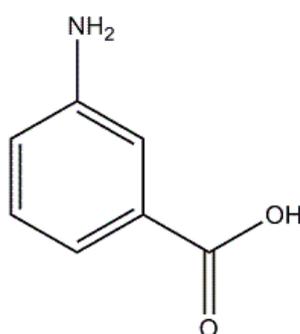
2- Généralités sur le ligand: acide aminobenzoïque

L'acide aminobenzoïque est le nom donné à trois isomères de formule $C_7H_7NO_2$, qui sont des composés chimiques organiques. Ces isomères sont l'*o*-aminobenzoïque acide, le *m*-aminobenzoïque acide, et le *p*-aminobenzoïque acide. Les trois isomères sont des amines aromatiques dont la structure chimique est similaire à celle de l'aniline dans laquelle un groupe acide est substitué. La différence entre ces trois isomères est la position relative du groupe acide ($-COOH$) par rapport au groupe fonctionnel amine ($-NH_2$);



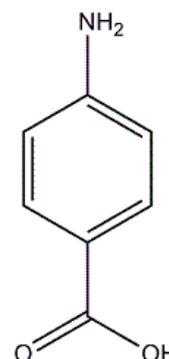
OABA

PKa=6.97



MABA

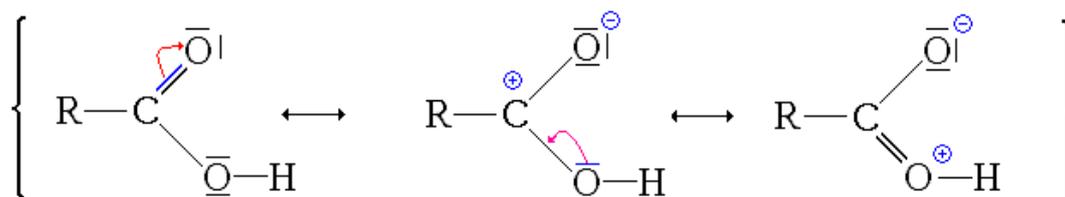
PKa=4.78



PABA

PKa=4.92

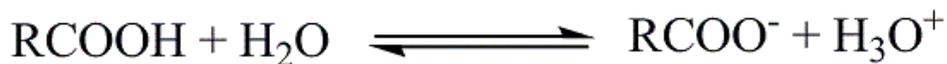
La fonction acide carboxylique possède plusieurs formes mésomères.



D'après la théorie VSEPR :

- ✓ La géométrie autour de l'atome de carbone (liaisons) est de type trigonale ;
- ✓ La géométrie autour de l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle (liaison double + doublets libres) est aussi de type trigonale ;
- ✓ La géométrie autour de l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle (liaisons + doublets libres) est de type tétraédrique (AX_2E_2).

En solution aqueuse, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation-bilan :



Ce sont des acides faibles dans l'eau (pK_A entre 4 et 5).

Les acides carboxyliques montrent un caractère acide et basique : la déprotonation en ions carboxylates est facile, mais la protonation est plus difficile. Ils possèdent donc un pK_A plus faible que celui des alcools. En fait l'acidité des acides carboxyliques s'explique par l'effet inductif dans le groupement carboxyle : la liaison C=O est très polarisée (électronégativité de l'oxygène supérieure à celle du carbone) ce qui fait que le carbone est électrophile, et il attire donc les électrons de l'autre oxygène. Or cet autre oxygène est lui-même lié à un hydrogène, et cette liaison est aussi polarisée, donc l'électron de l'hydrogène qui s'est rapproché de l'oxygène est attiré à son tour par le carbone électrophile. Cet hydrogène devient donc très facilement mobile, d'où l'acidité du groupement carboxyle.

D'après le chapitre 1, les ligands contenant par exemple des atomes d'oxygène donneurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonates...), qui sont durs et préorganisés, doivent avoir une affinité plus marquée pour les lanthanides. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la complexation de quelques cations des séries du bloc f par un ligand oxygéné, de type acide aminé. L'idée est d'exploiter les propriétés physiques exceptionnelles des lanthanides Ln(III) (luminescence, magnétisme) et de les introduire dans un milieu avec des ligands et pouvant servir au ciblage des sites d'intérêt.

Le *MABA* étant un donneur d'électron (base de Lewis), il peut complexer les cations métalliques (acides de Lewis). Ce ligand est utilisé dans des conditions basiques afin de le déprotonner et de favoriser sa complexation. Son attractivité réside dans ses différents modes de coordination possibles. Il peut complexer en effet un ou plusieurs métaux et servir à la fois de ligand pontant et/ou chélatant (Figure 1).

3- Mode de coordination des fonctions carboxylate

Le symbole utilisé est alors η .

η^a : L'oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

η^b : L'oxygène 2 coordine « b » métal (aux).

μ_c : c, le nombre total de métaux coordonnés à la fonction carboxylate.

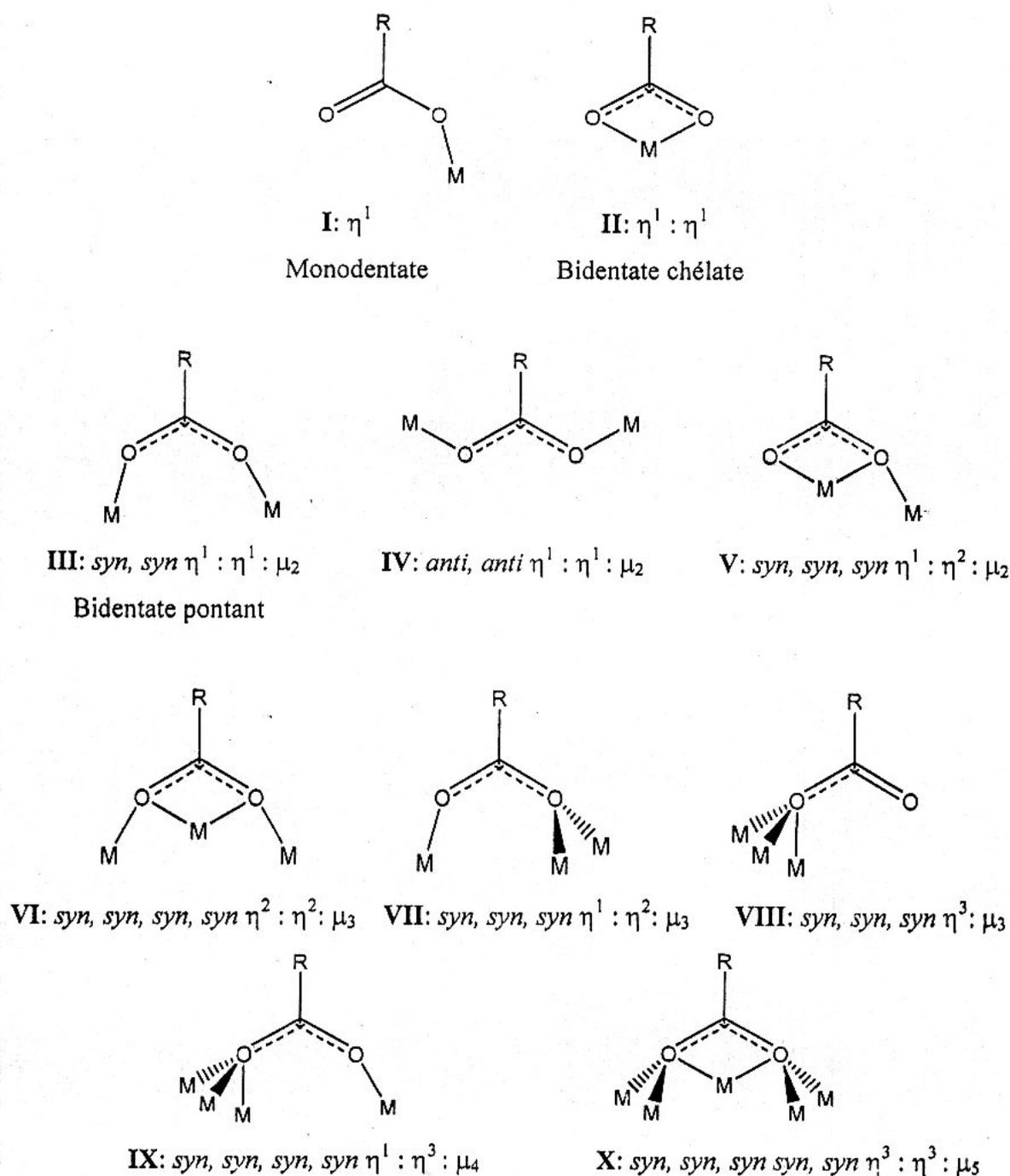


Figure 1 : Les différents modes de coordination des fonctions carboxylates.

Nous avons obtenu par voie aqueuse les composés $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ similaires aux complexes étudiés par Yishan Song en 2005 : $[\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}$)^[73], Anna & Kaziol en 1999 : $[\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}$)^[74] (Figure 2a et 2b). Nous avons également synthétisé le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Des techniques de diffraction de RX et de spectroscopie infra rouge ont été mis en œuvre afin de déterminer la nature et la stabilité des complexes obtenus. L'étude des liaisons hydrogène en se basant sur la théorie de Bernstein ^[75], nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

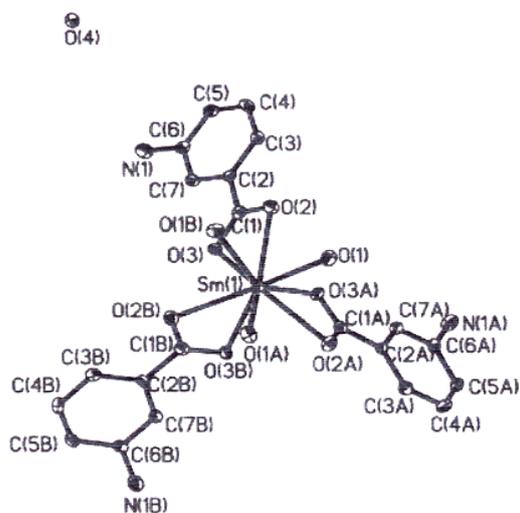


Figure 2a : La structure du composé $[\text{Sm}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[73]

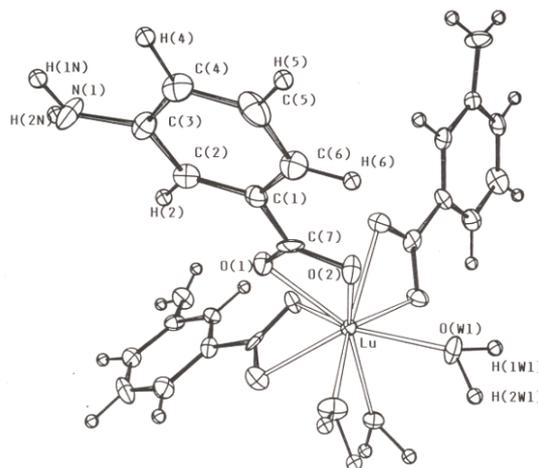


Figure 2b : La structure du composé $[\text{Lu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[74]

^[73] Yishan, S., Bing, Y. (2005). *journal of coordination Chemistry*. Vol.58, No.8, 20. 647-652.

^[74] Kaziol, A. E., Bozena, K., Stepniak, K., Rzacynska, Z. (1999). *Zeitschrift Fur Kristallographie*. 200, 25-33

^[75] Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L., and Chang, N. -L. (1995). *Angew. Chem. Int. ED. Engl.* 34, 1555-1573

I- Le complexe [La₂(C₇H₇NO₂)₄Cl₂(H₂O)₆]Cl₄.2H₂O

1. Synthèse du complexe

Le complexes binucléaire: Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O, O'; \kappa^3 O, O':O; \kappa^4 O:O'$ -bis[triaquachloridolanthanum(III)]tetrachloridedihydrate de formule [La₂(C₇H₇NO₂)₄Cl₂(H₂O)₆]Cl₄.2H₂O est formé à partir d'un mélange équimolaire de ligand **MABA** (1mmol, 0.11g) et de chlorure de lanthane hydraté LaCl₃.nH₂O(1mmol, 0.25g), dans une solution de soude (0.5M, 25ml). La solution est ajustée à un pH =3 par 4M HCl, puis portée à une température de 353K sous agitation pendant 1 heure. L'évaporation lente conduit, quelques jours après, à des cristaux prismatiques marron. Le produit récupéré est filtré puis lavé à l'eau distillée.

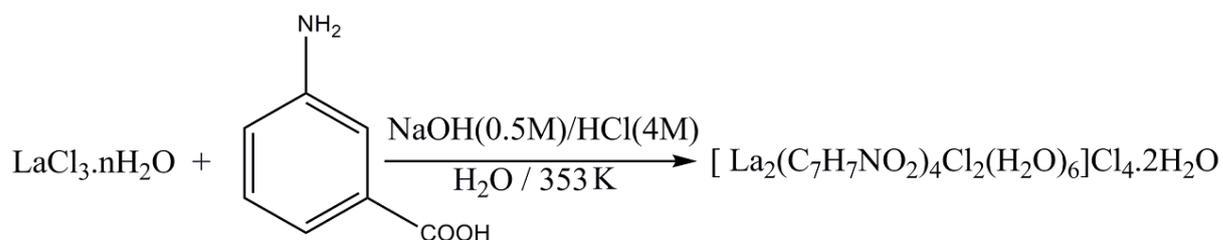


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du complexe : Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O, O'; \kappa^3 O, O':O; \kappa^4 O:O'$ -bis[triaquachloridolanthanum(III)]tetrachloridedihydrate

2. Propriétés spectroscopiques

2.1- Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du composé étudié entre 4000 et 400 cm⁻¹, réalisé sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES.

Le spectre présente une bande de valence très large à 3327 cm⁻¹, attribuée à la liaison O-H des molécules d'eau coordonnées au métal. L'absence de la bande variant de 1670-1730 cm⁻¹ (ν C=O) de la fonction carboxylique (COOH) montre la déprotonation complète du groupement carboxylique. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ de 1575.7-1614.3 cm⁻¹ et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ de 1394.4 -1413.7cm⁻¹ des fonctions carboxylates du ligand sont observées. Leur éclatement $\Delta\nu$ (La différence entre les bandes de vibration du groupe COO

asymétrique et symétrique) permet de déterminer d'après la littérature le mode de coordination des fonctions carboxylates ^[76]. La valeur $\Delta [v_{as}(CO_2^-) - v_s(CO_2^-)] = 200.6 \text{ cm}^{-1}$ est ainsi en accord avec le mode de coordination « bidentate pontant » des carboxylates tandis que la différence $\Delta [v_{as}(CO_2^-) - v_s(CO_2^-)] = 181.3 \text{ cm}^{-1}$ est en accord avec le mode de coordination bidentate chélate des carboxylates.

Les composés	$v_{as}(CO_2^-)$	$v_s(CO_2^-)$	Δv
L'acide méta-(C ₇ H ₇ NO ₂)	1635.5	1388.7	246.8
[La ₂ (C ₇ H ₇ NO ₂) ₄ Cl ₂ (H ₂ O) ₆]Cl ₄ .2H ₂ O	1575.7-1614.3	1394.4-1413.7	181.3-200.6

^[76] Nakamoto K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley Press, NY.

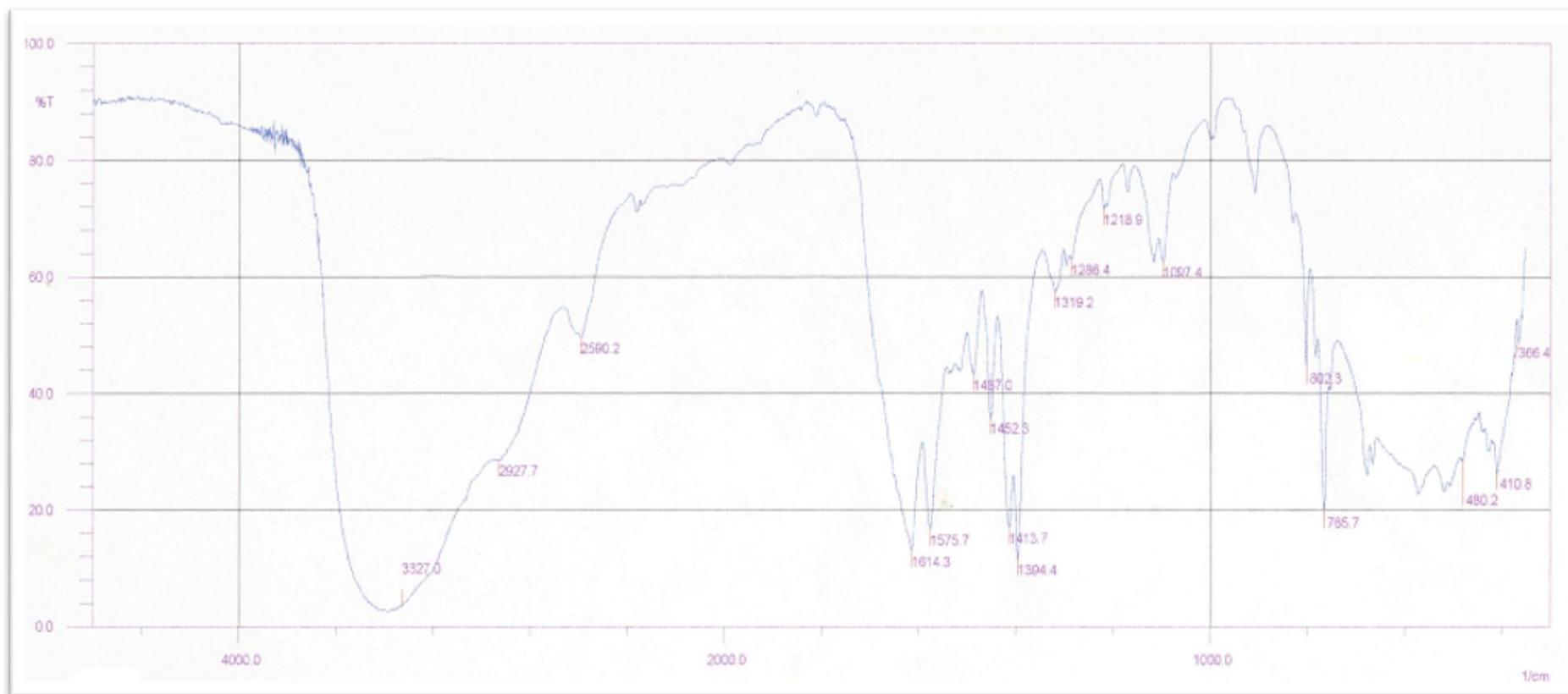


Figure 3 : Le spectre infra rouge du composé $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Etude cristallographique

Nous avons obtenu des monocristaux pour les différents ions du bloc 4f, cependant ces derniers sont relativement peu stables et se décomposent lorsqu'ils ne sont plus dans la solution mère. Nous avons cependant pu déterminer la structure de ces composés notés : $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sans recourir à la méthode de la mise sous capillaire.

3.1-Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Mach3 Enraf Nonius, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été menée sur un cristal de couleur marron et de dimension (0.24 x 0.22 x 0.18) mm³. 4414 réflexions vérifiant la condition $I/\sigma(I) \geq 2$ ont été retenues pour le calcul de la structure (Tableau 1 et 2).

3.2- Résolution de la structure :

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX^[77]. La structure a initialement été résolue dans le groupe d'espace P21/a puis dans le groupe d'espace P21/c (N° 14) avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau 1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe (Annexe I).

Tout d'abord, il est important de noter que la résolution structurale de ce complexe s'est heurtée à diverses difficultés :

Le désordre important des molécules d'eau qui génère des facteurs d'agitations thermiques élevés. La fonction SQUEEZE du PLATON^[78] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique du solvant dans la structure cristalline.

La taille du complexe avec un nombre très important d'atomes cristallographiquement indépendants (et donc un grand nombre de paramètres à affiner) a nécessité un grand

nombre de réflexions pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a obligé à considérer les réflexions dont l'intensité est supérieure ou égale à $2\sigma(I)$.

Un pouvoir de diffraction faible des cristaux et donc peu de tâches de diffraction collectées. Compte tenu de toutes ces difficultés, nous ne discuterons par la suite que de la structure du complexe métallique $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Un fragment de la structure du composé a été proposé par le programme SIR92^[79]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction ammonium ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å, N-H = 0.85 Å, tel que $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{N})$. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier et affinés en utilisant des contraintes sur les distances (O-H = 0.85(2) Å, H...H = 1.40(2) Å, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHLEXL 97^[80]. Après la correction de l'absorption par le programme ΔF ^[81], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré R = 4.40% et pondéré $R_w = 11.00\%$ avec une estimée de la variance de 1.00 (Tableau 3). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3^[82], Platon^[78], Diamand^[83] et Mercury^[84].

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du composé $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1-Données cristallographiques:

Tableau 1	$[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	F000 = 1168
	Mr = 1183.19	$\mu = 2.38 \text{ mm}^{-1}$
	Monoclinique, P21/c	$D_x = 1.813 \text{ Mg m}^{-3}$
	a = 11.2988 (3) Å	MoK α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
	b = 19.8679 (4) Å	Maille à partir de 6316 réflexions
	c = 10.4679 (3) Å	T = 293K
	$\beta = 112.6930 (10)^\circ$	Prisme, marron
	V = 2167.96 (10) Å ³	(0.24 × 0.22 × 0.18) mm ³
Z = 2		

2-Conditions d'enregistrement:

Tableau 2	Diffractomètre Mach3 ENRAF NONIUS	6316 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	6315 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	4414 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.027$	$h = -15 \rightarrow 14$
	Correction d'absorption: $(\Delta F)^{[81]}$ <i>DIFABS</i> (Walker & Stuart, 1983)	$k = 0 \rightarrow 27$
	$\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.8^\circ$	$l = 0 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0.550$, $T_{\text{max}} = 0.789$		

3-Les résultats des Affinements:

Tableau 3	Affinement en F^2	246 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.060P)^2]$ avec : $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$\omega R(F^2) = 0.110$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	$S = 1.00$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.85 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
	6315 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.87 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

3.3- Description de la structure à 293K

Il s'agit du : Tetrakis (μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O$, $O';\kappa^3 O$, $O':O$; $\kappa^4 O:O'$ -bis[triaqua chloridolanthanum(III)] tetrachloride dihydrate, dont la figure est présentée ci-dessous (Figure 4). L'unité asymétrique du composé $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'un atome central lié par des liaisons ioniques aux deux ligands organiques (*MABA* déprotonés) et un atome de chlore, et par des liaisons datives aux trois molécules d'eau. Les ions chlorure neutralisent la charge totale du complexe. Le complexe $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est formé par l'assemblage des deux unités asymétriques reliées entre elles par le centre d'inversion (i: $-x+1, -y+1, -z+1$) situé à mi-chemin des deux centres métalliques. Le dimère est donc constitué de deux atomes de lanthane, quatre ligands 3-azaniumylbenzoato, huit molécules d'eau (dont deux libres) et six atomes de chlore (dont quatre libres) (Figure 4).

^[77] Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.

^[78] Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148-155.

^[79] Altomare, A.; Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.

^[80] Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.

^[81] Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158-166.

^[82] Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

^[83] Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND. Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

^[84] CCDC (2002). Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.

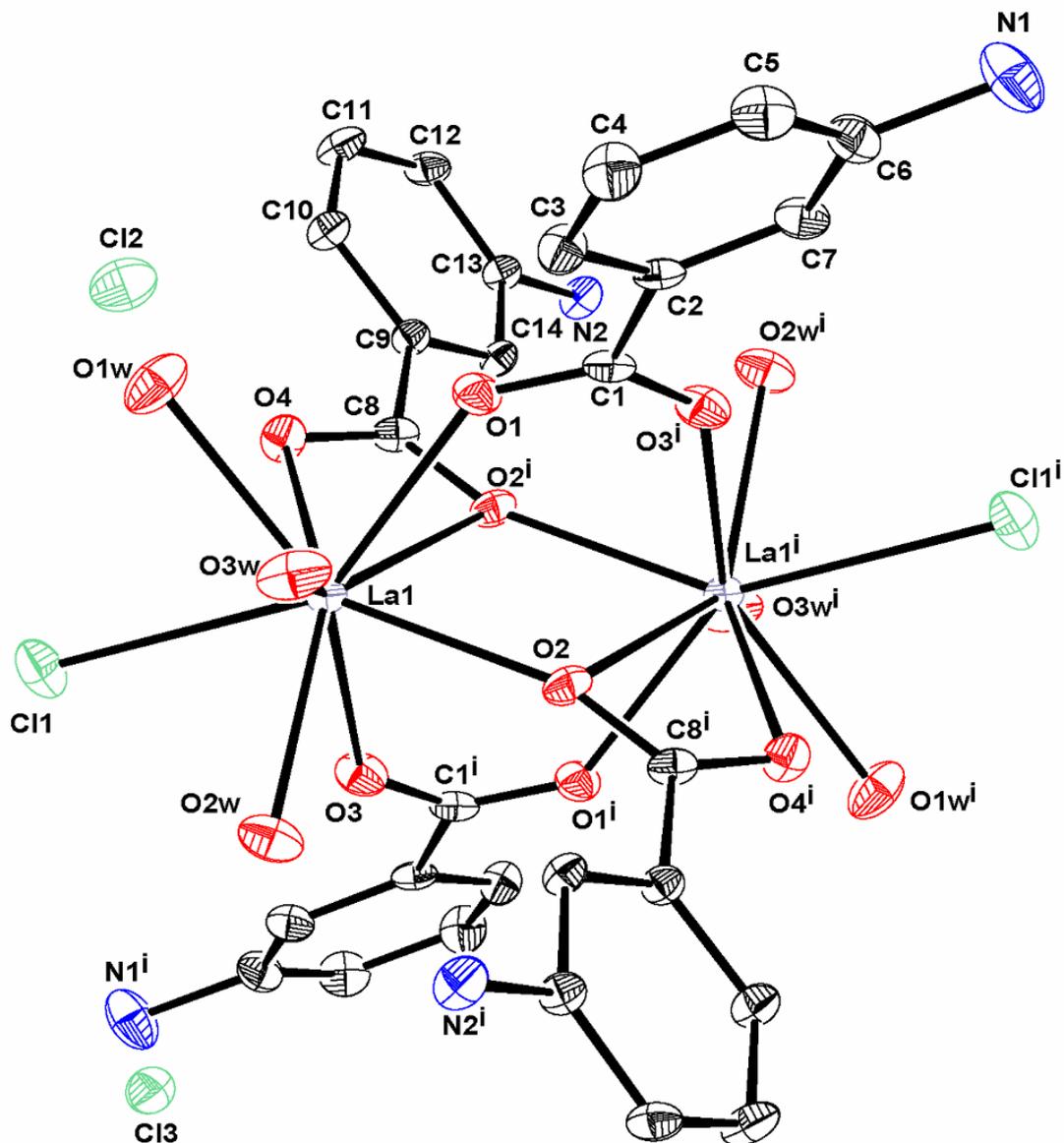


Figure 4: Le complexe $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés par souci de simplification.
 (i) : $-x+1, -y+1, -z+1$.

La fonction carboxylate forme une chélation par les atomes d'oxygène O2 et O4ⁱ et un pont par l'atome d'oxygène O2, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate -pontant (tridentate) » *syn, syn, syn* $\eta^1 : \eta^2 : \mu_2$. Les deux autres ligands ont par le biais des atomes d'oxygène O1 et O3ⁱ le mode de coordination « bidentate pontant » *syn, syn* $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$ (Figure 5). Les deux paires de ligands partagent les atomes centraux et forment deux dimères croisés. Ces modes de coordination sont observés par Qin et ses collaborateurs en 2005 puis en 2006 en étudiant les structures $[\text{Ln}_2(\text{imidazole}4,5\text{-dicarboxylate})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[85]; $[\text{La}_2(\text{pyridine-3,4-dicarboxylate})_2$

$(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{[86]}$ et par Li-Qin Xiong en 2007 à travers la structure $[\text{La}_2(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_6)(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2\text{O}^{[87]}$.

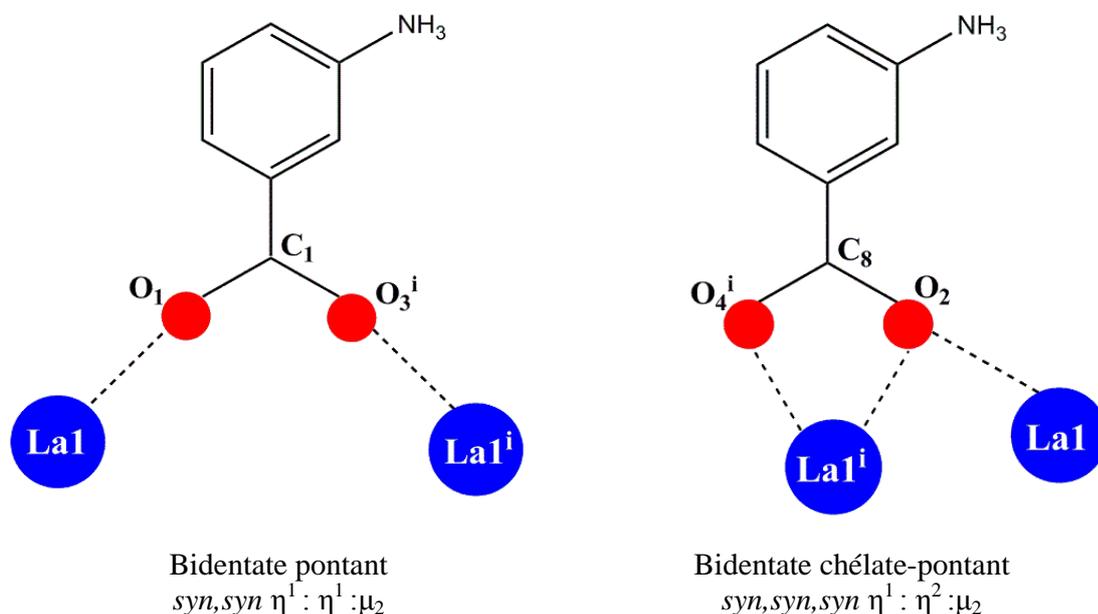


Figure 5: Modes de coordination des fonctions carboxylates du ligand MABA.

Le groupe carboxylate montre une distorsion par rapport au plan moléculaire; L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle benzénique (C2-C7; Plan1) et la fonction carboxylate O1/C1/O3 est de $14.7(6)^\circ$; l'angle dièdre entre le plan moyen du cycle benzénique (C9-C14; Plan2) et la fonction carboxylate O2/C8/O4 est de $24.6(5)^\circ$. Les deux groupements carboxylate sont pratiquement perpendiculaires l'un par rapport à l'autre avec un angle dièdre de $80.3(8)^\circ$. Par ailleurs les deux plans benzéniques 1 et 2 font un angle de $80.2(2)^\circ$.

3.4-Environnement de l'atome de lanthane

L'atome de lanthane est entouré par cinq atomes d'oxygène de la fonction carboxylique avec des distances comparables variant entre $2.453(3)$ - $2.503(3)\text{Å}$. Cependant, on remarque que l'atome $\text{O}2^i$ à une distance de $2.875(3)\text{Å}$; cela est probablement dû à l'effet de chélation. L'atome de lanthane est également lié à trois molécules d'eau: $\text{La}-\text{O}_{\text{water}}=2.557(3)$ - $2.618(4)\text{Å}$ et un à ion chlorure: $2.9545(13)\text{Å}$ (Tableau 4). On note que la distance entre les deux lanthane est de $4.2246(3)\text{Å}$. Cette valeur indique que la distance métal...métal est principalement gouvernée par la nature et le mode de coordination de

ligand^[88]; l'angle La-O2-Laⁱ est de 103.81(10)°. Ces valeurs sont très proches des distances et angles trouvés dans la littérature (Li-Qui. Xiong *et al.* 2007)^[87].

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (en Å) autour du La³⁺ dans le complexe [La₂(C₇H₇NO₂)₄Cl₂(H₂O)₆]Cl₄.2H₂O

La1-O1	2.453 (3)
La1-O2 ⁱ	2.875(3)
La1-O2	2.484 (3)
La1-O3	2.472 (3)
La1-O4	2.503(3)
La1-O1W	2.618 (4)
La1-O2W	2.557 (3)
La1-O3W	2.575(3)
La1-Cl1	2.9545(13)

Code de symétrie (i) : $-x+1, -y+1, -z+1$.

L'atome de lanthane se trouve ainsi environné par huit atomes d'oxygène et un atome de chlore (NC= 9). Il adopte ainsi une géométrie trigonale prismatique tricapé (Figure 6). Cet arrangement est observé dans plusieurs organolanthanidique^[89-91]. Les deux atomes de lanthane adoptent un arrangement distordu; ceci est essentiellement dû aux distances : lanthane-chlore (2.9545(13)) Å et lanthane-oxygène O2 (2.875(3)). La figure 7 montre l'enchaînement de la structure dans le pan (a b).

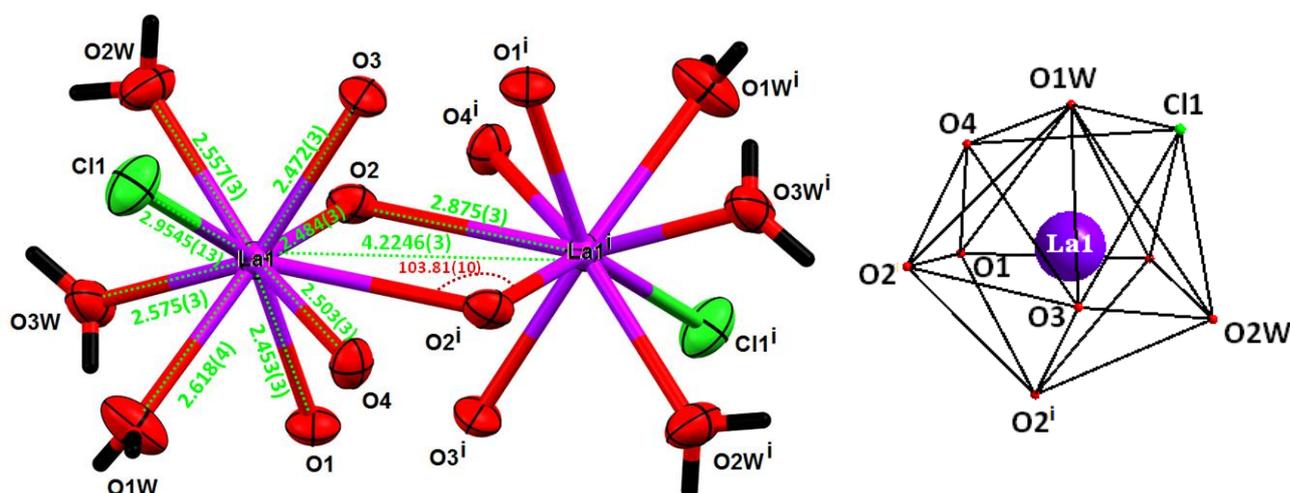


Figure 6 : Environnement de l'atome de lanthane [Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$]

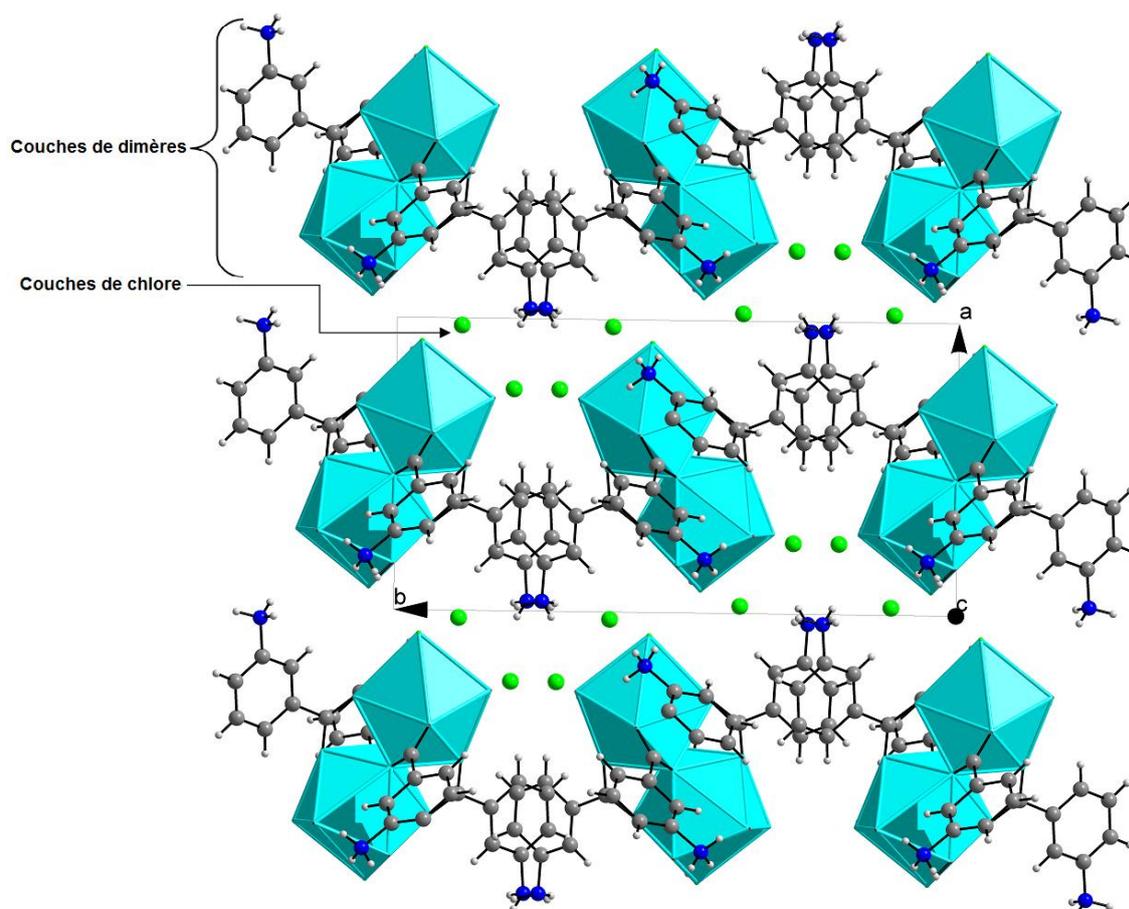


Figure 7: Projection de la structure selon le plan (a b)

^[85] Qin, C., Wang X., -L., Wang, E-B & Xu, L. (2005). *Inorg.Chem.Commun.*8, 669-672.

^[86] Qin, C., Wang, X.-L., Wang, E.-B & Xu, L. (2006). *Inorg.Chim.Acta.* 359, 417-423.

^[87] Li-Qui. Xiong., Chuan-Min Qi. (2007). *Acta cryst.* C63, m10-m12.

^[88] Sun, Z.G., Ren, Y.P., Long, L.S., Huang, R.B., Zfeng, L.S. (2002). *Inorg.Chem.Commun.* 5, 629-632.

^[89] Bataille, T., Louer, D., Mater, J. (2002). *Chem.*12, p.3487.

^[90] Rizkalla, E.N., Choppin, G.R. (1994). *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts, Lanthanide/Actinide Chemistry.* Vol.18.

^[91] Crosy, C., Helm, L., Pollow, H.D., Merbach, A.E. (1995). *New journal of Chemistry.*19, 27-35.

3.5-Etude des liaisons hydrogène

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a mis en évidence l'existence de trois types d'interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène : $\text{O-H}_{\text{water}} \dots \text{Cl}$, $\text{N-H} \dots \text{Cl}$, $\text{N-H} \dots \text{O}$, (Figure 8) et des interactions π - π (1-x,1-y, 2-z) reliant les atomes de carbone des cycles benzéniques (C9...C14) avec une distance centre à centre de 3.647(3)Å (Tableau 6). La théorie de Bernstein ^[75], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure cristalline.

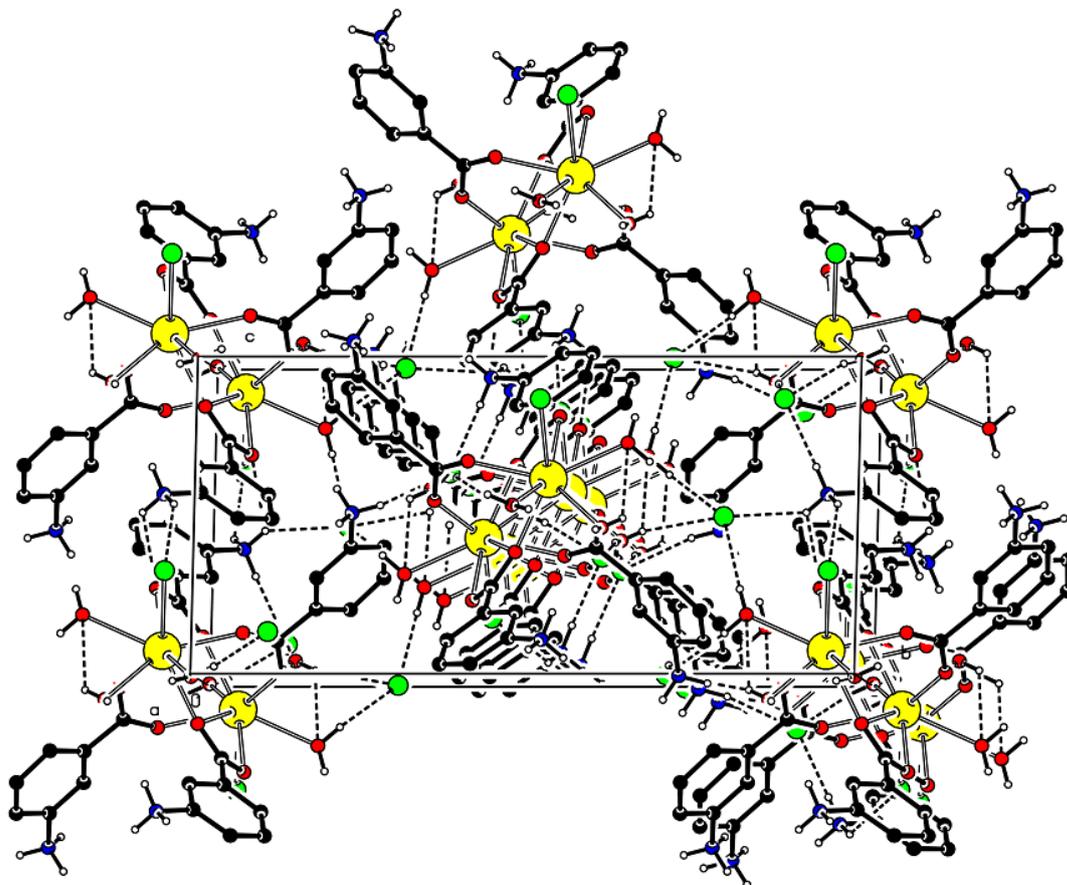


Figure 8: Liaisons hydrogène dans le composé $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Vue selon l'axe *a*)

L'ensemble de ces liaisons hydrogène sont reportées dans le tableau 5 :

Tableau 5: Les liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ générés par PLATON^[78]

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H1A...Cl3	0.89	2.30	3.170 (5)	167
N1—H1B...Cl2 ⁱ	0.89	2.43	3.214 (5)	147
N2—H2A...O4 ⁱⁱ	0.89	2.45	3.046 (5)	125
N2—H2A...Cl2	0.89	2.49	3.221 (4)	140
N2—H2B...Cl3 ⁱⁱⁱ	0.89	2.28	3.169 (4)	177
N2—H2C...Cl1 ⁱⁱ	0.89	2.49	3.215 (4)	138
N2—H2C...Cl1 ^{iv}	0.89	2.72	3.349 (5)	128
O1W—H11...Cl2 ⁱⁱ	0.81	2.39	3.186 (4)	170
O1W—H21...Cl2 ^v	0.87	2.38	3.196 (4)	157
O2W—H12...Cl3 ^{vi}	0.87	2.26	3.123 (4)	172
O2W—H22...Cl3 ^{vii}	0.84	2.47	3.276 (4)	160
O3W—H13...O1W	0.79	2.41	2.920 (5)	124
O3W—H13...Cl2 ^v	0.79	2.53	3.156 (4)	137
O3W—H23...Cl3 ^{vii}	0.90	2.17	3.069 (4)	172

Codes de symétries :

(i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (vii) $x+1, -y+3/2, z+1/2$.

La structure $[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente six liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes infinies et des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne).

Les liaisons hydrogène de type O1W-H11...Cl2ⁱⁱ et O1W-H21...Cl2^v assurent d'une part la cohésion entre les dimères appartenant à deux couches différentes formant des chaînes infinies $\mathbf{C}_2^1(4)$ et des cycles $\mathbf{R}_8^4(24)$ qui se déploient le long de la rangée [001] (Figure 9). Et d'autre part renforce la jonction entre les dimères dans la même couche formant des cycles de deux liaisons notés $\mathbf{R}_2^1(6)$ mettant en jeu deux atomes donneurs et un accepteur et $\mathbf{R}_4^2(8)$ de quatre liaisons deux à deux identiques générées par un centre d'inversion **i** (Figure 10).

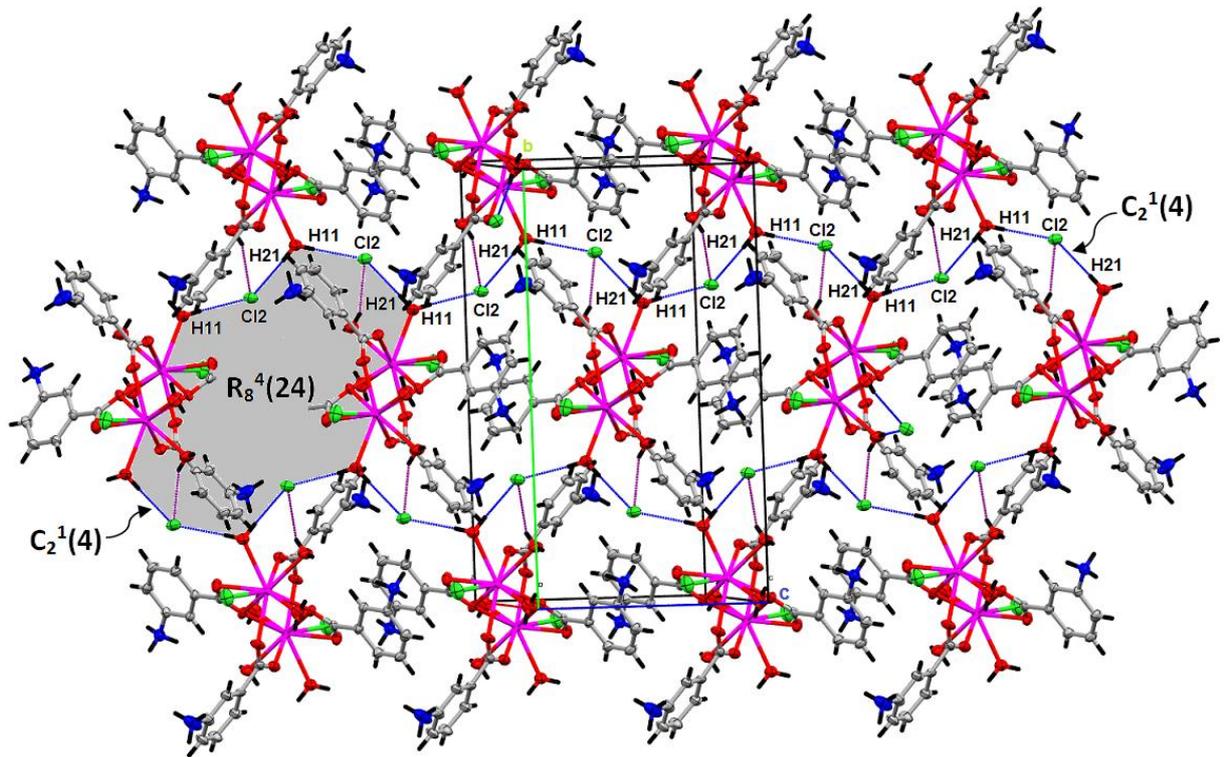


Figure 9: Enchaînement de: O1W-H11...Cl2ⁱⁱ et O1W-H21...Cl2^v.

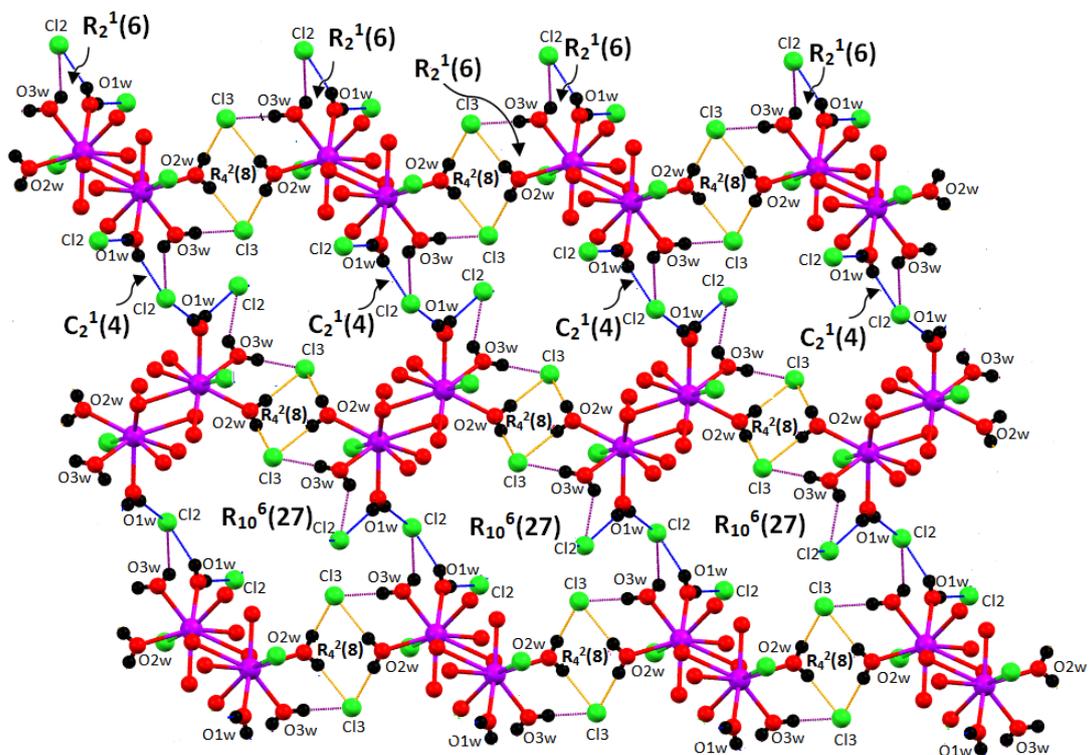


Figure 10: Réseau des liaisons hydrogène de type O-H...Cl.

Les atomes de carbone du cycle aromatique et d'azote sont omis par souci de simplification. Les trois atomes d'hydrogène du groupe ammonium N2 sont engagés dans quatre liaisons hydrogène : la liaison tri-centrées N2-H2C...Cl1^(ii/iv) forme des cycles $R_2^2(18)$ de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion (i). La combinaison des ces deux liaisons donnent des cycles $R_2^2(4)$ qui se déploient le long des axes cristallographiques **a** et **c** (Figure 11). Les liaisons à deux centres: N2-H2A...Cl2 et N2-H2B...Cl3ⁱⁱⁱ, où les atomes d'hydrogène H2A, H2B sont liés par covalence à l'atome d'azote N2 de 0.89Å et forment des chaînes finies de liaisons hydrogène avec les atomes de chlore Cl1, Cl2 et Cl3 (Figure 12).

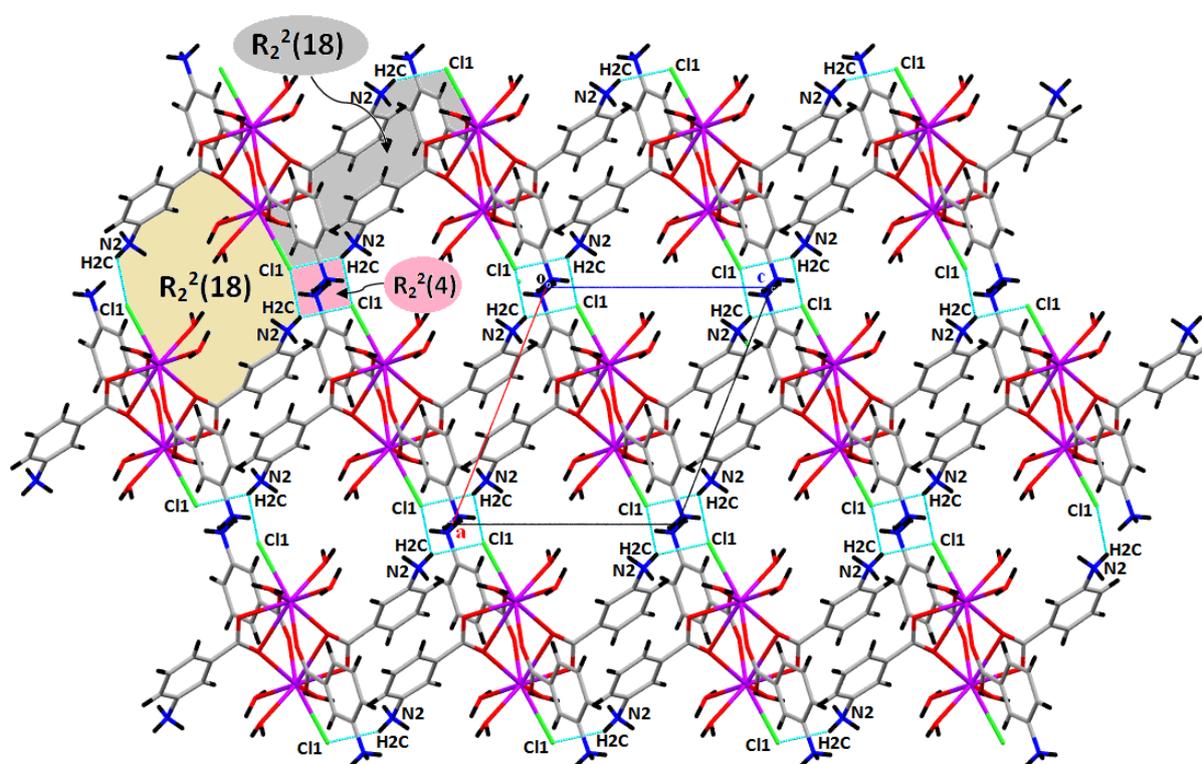


Figure 11: Liaisons hydrogène de type N2-H2C...Cl1^(ii/iv).

Les deux atomes d'hydrogène du groupe ammonium N1 sont engagés dans deux liaisons hydrogène à deux centres : N1-H1A...Cl3 et N1-H1B...Cl2ⁱ où les atomes d'hydrogène H1A, H1B, sont liés par covalence à l'atome d'azote N1 avec une distance de 0.89Å et forment des chaînes finies de liaisons hydrogène avec les atomes de chlore Cl2, Cl3.

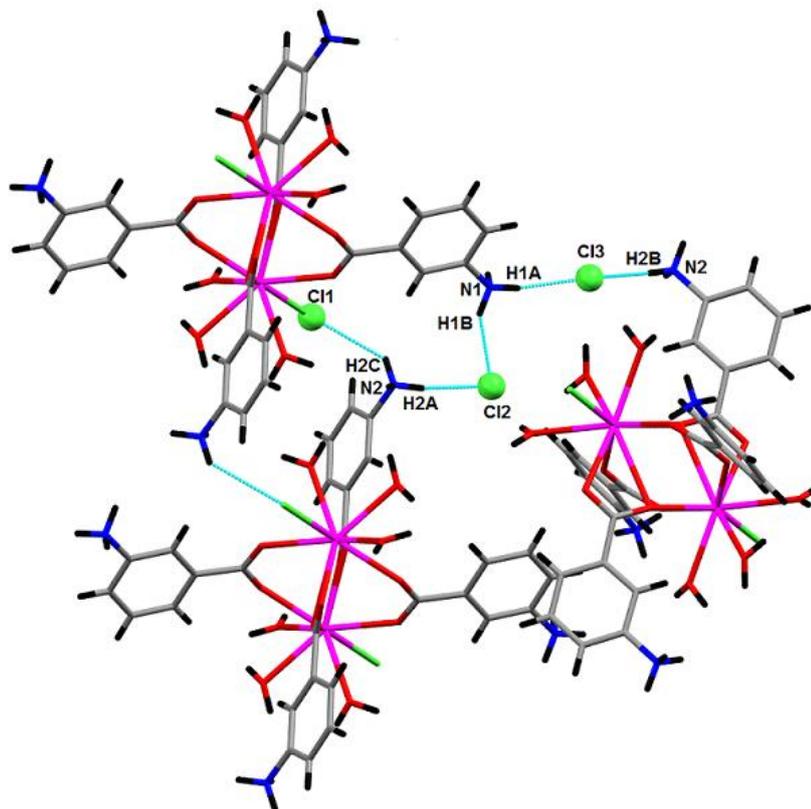


Figure 12: Liaisons dipôle-dipôle de type N-H...Cl.

Les liaisons notées N2-H2A...O4ⁱⁱ forment un cycle de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion qui se déploie le long de l'axe **c**. On obtient un motif noté **R**, qui contient au total 14 atomes dont deux donateurs et deux accepteurs. La figure 13 montre le graphe du premier niveau **N**₁ qui est noté **N**₁ = **R**²₂(14).

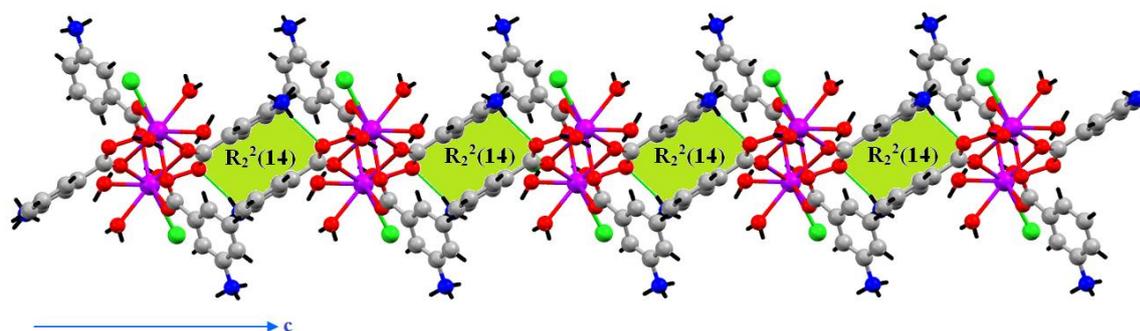


Figure 13: Liaisons hydrogène : N2-H2A...O4ⁱⁱ selon [001].

Les interactions de type π - π assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique **c** à 0 et ½ de **y**. (Figure 14).

Tableau 6 : Interactions π - π :

CgI	CgJ	$CgI... CgJ$	Angle dièdre	Distance inter plan	slippage
Cg1	Cg1 ⁱ	3.647(3)	0	3.3607	1.417

Code de symétrie : (i) 1-x, 1-y, 2-z.

CgI est le centre de gravité du cycle benzénique (C9...C14). Le côté opposé à l'angle est 1.417 Å est défini comme la distance entre CgI et la projection perpendiculaire de CgJ^i sur l'anneau I.

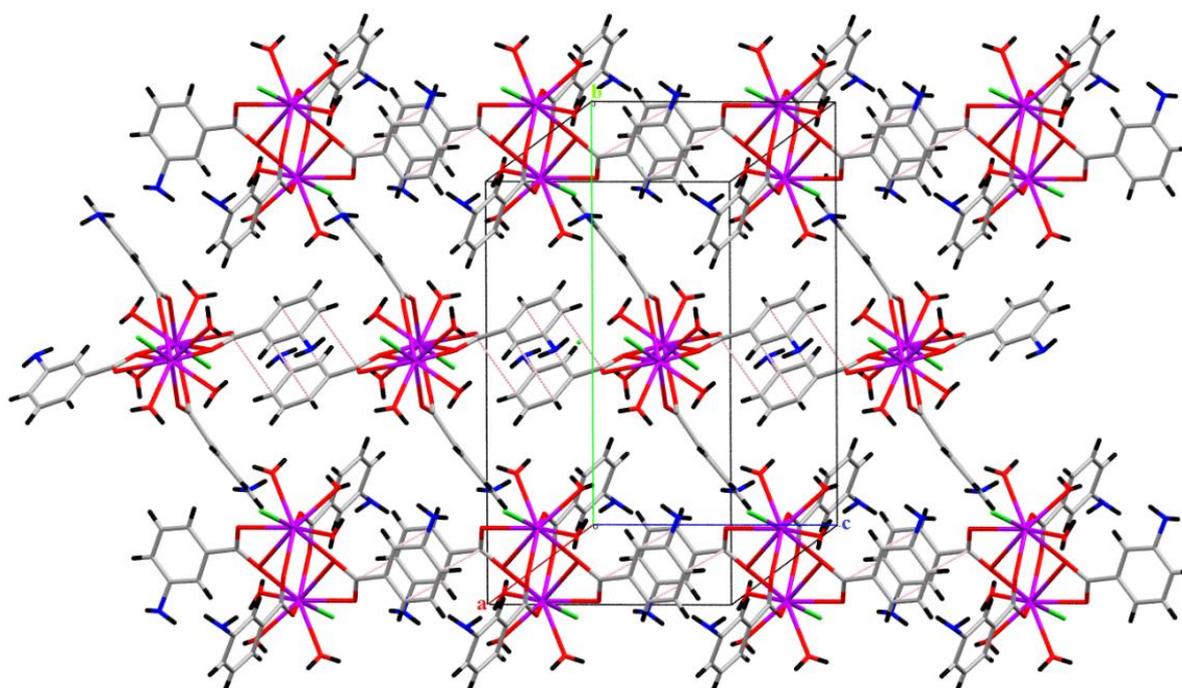


Figure 14: Interactions de type π - π .

II-Le complexe $[Nd_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_8]Cl_6 \cdot 4H_2O$

1. Synthèse du complexe

Le complexe bimétallique : Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O : O, O'$; $\kappa^3 O, O' : O$; $\kappa^4 O : O'$ -bis[tetraquaneodymium(III)]hexachloride tetraydrate de formule $[Nd_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_8]Cl_6 \cdot 4H_2O$ a été synthétisé à partir d'un mélange équimolaire $NdCl_3$ (1mmol, 0.25g), **MABA** (1mmol, 0.14g) dans une solution de $NaOH(0.5M, 25ml)$. La solution est ajustée (à $pH = 3$) par une solution de $HCl 4M$ puis portée à une température de 353K. L'évaporation lente conduit, quelques jours après, à des cristaux prismatiques de couleur mauve.

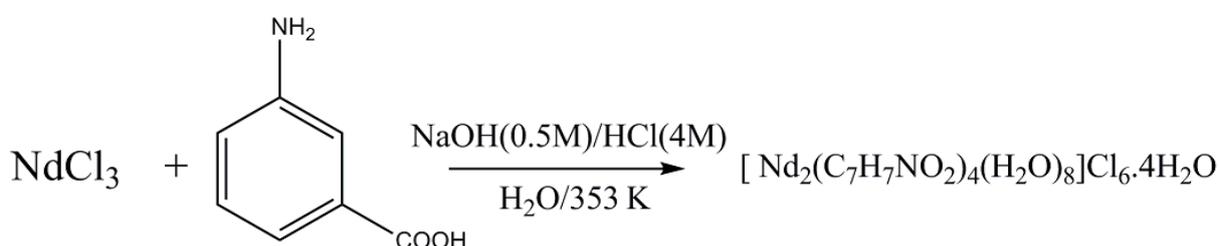


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du complexe : Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O : O, O'$; $\kappa^3 O, O' : O$; $\kappa^4 O : O'$ -bis[tetraquaneodymium(III)]hexachloride tetraydrate

2. Propriétés spectroscopiques

2.1- Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge pour le complexe de néodyme a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. L'analyse a été effectuée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES.

Le spectre présente une bande de valence très large à $3377cm^{-1}$, attribué à la liaison $O-H$ des molécules d'eau liées au néodyme. La région entre $1700-1300 cm^{-1}$ correspond essentiellement aux vibrations du ligand organique. Les bandes de valence symétriques et antisymétriques du ligand organique sont observés dans le tableau :

Les composés	$\nu_{as}(CO_2^-)$	$\nu_s(CO_2^-)$	$\Delta\nu$
L'acide méta- $(C_7H_7NO_2)$	1635.5	1388.7	246.8
$[Nd_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_8]Cl_6 \cdot 4H_2O$	1577.7-1618.2 cm^{-1}	1396.4-1417.2 cm^{-1}	181.3- 201 cm^{-1}

La différence entre les fréquences de vibrations des modes symétriques et antisymétriques du groupement carboxylate lié au métal varie de $\Delta\nu = 201 \text{ cm}^{-1}$. Elle correspond au mode de coordination « Bidentate pontant » d'un carboxylate. La différence $\Delta\nu = 181.3 \text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de coordination d'un carboxylate « Bidentate chélate-pontant (tridentate) » [76]. L'absence de la bande du domaine $1670\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{ C=O}$) de la fonction carboxylique montre la déprotonation complète de la fonction carboxylique.

L'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé. Les observations obtenues indiquent que le ligand carboxylate est lié au métal trivalent (Nd^{3+}); elles sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude par diffraction des RX qui a été menée par la suite.

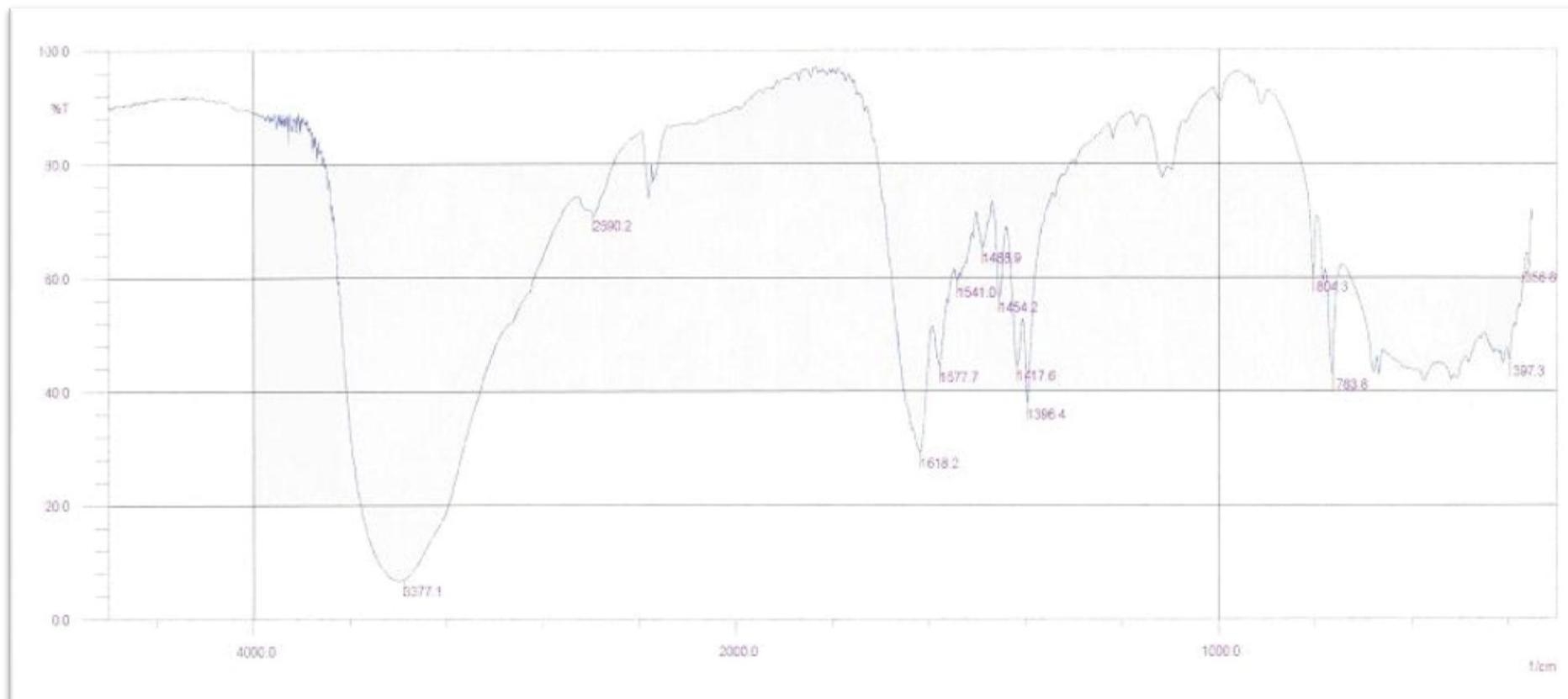


Figure 1: Spectre infra rouge du composé $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3. Etude Cristallographique

3.1- Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Mach3 Enraf Nonius, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été menée sur un cristal de couleur mauve et de dimension $(0.30 \times 0.24 \times 0.16) \text{ mm}^3$. Seules les réflexions où la relation $I/\sigma(I) \geq 2$ est vérifiée ont été retenues pour le calcul de structure.

3.2- Résolution de la structure :

Nous avons pu obtenir de cristaux du composé à base de néodyme. Il cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue initialement dans le groupe d'espace P21/a, puis dans le groupe d'espace P21/c (N° 14). Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans les tableaux 1,2 et 3. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropiques et anisotropies, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe (Annexe II).

Les méthodes directes et les cartes de Fourier Différence ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du complexe métallique final, $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction ammonium ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H = 0.93 Å, N-H = 0.89 Å, tel que $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{N})$. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier différence et affinés initialement en utilisant des contraintes sur les distances (O-H = 0.85(2) Å, H...H = 1.40 (2) Å, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$. L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97^[80], a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4.1% et pondéré $R_w = 9.6\%$ avec une estimée de la variance de 1.02. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence révèle un pic de $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.81 \text{ e \AA}^{-3}$. Il est à noter que l'anion chlorure Cl3 présente un désordre partagé entre trois sites cristallographiques Cl3A, Cl3B et Cl3C avec des multiplicités respectives de 0.75, 0.15 et 0.10. De même, la molécule d'eau O6w

présente un désordre sur deux positions (O6WA et O6WB) avec un taux d'occupation de 0.72 et 0.28.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3^[82], POV-Ray inclus dans le Platon^[78], Diamand^[83] et Mercury^[84].

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	$[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	F000 = 1260
	Mr = 1265.92	Dx = 1.783 Mg m ⁻³
	Monoclinique, P21/c	Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	a = 12.1717(1) \AA	Maille à partir de 7192 réflexions
	b = 19.8544 (1) \AA	$\mu = 2.59 \text{ mm}^{-1}$
	c = 10.5170 (1) \AA	T = 293K
	$\beta = 112.018 (1)^\circ$	Prisme, mauve
	V = 2356.19 (4) \AA^3	(0.30 \times 0.24 \times 0.16) mm ³
	Z = 2	

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Mach3 Enraf Nonius	$\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.8^\circ$
	Monochromateur : graphite	h = -15 \rightarrow 17
	7192 réflexions mesurées	k = -27 \rightarrow 0
	6852 réflexions indépendantes	l = -14 \rightarrow 0
	4724 réflexions avec I > 2 σ (I)	$\omega/2\theta$ scans
	$T_{\text{min}} = 0.410$, $T_{\text{max}} = 0.444$	R _{int} = 0.031
	Correction d'absorption: <i>MULTI-SCAN</i> (Blessing, 1992) ^[92]	

3-Les résultats des Affinements :

Tableau 3	Affinement en F ²	300 paramètres
	R [F ² > 2 σ (F ²)] = 0.0421	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0201P)^2]$ avec : $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	wR(F ²) = 0.096	(Δ/σ) _{max} = 0.002
	S = 1.02	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.81 \text{ e \AA}^{-3}$
	6852 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.15 \text{ e \AA}^{-3}$

^[92] Blessing, R.H. (1997). *J.Appl.Cryst.*30,421-426.

3.3- Description de la structure à 293K

L'unité asymétrique est constituée d'un atome central Nd1 entouré par neuf atomes d'oxygène dont cinq sont fournis par le ligand **MABA** (de O1 à O4 plus (O1ⁱ :1-x, 1-y, 1-z)). La sphère de coordination autour du cation Nd³⁺ est complétée par quatre molécules d'eau (de O1w à O4w). Les ions chlorure ont été localisés et leur présence a permis d'assurer l'électro-neutralité de l'édifice. Le polyèdre de coordination est un prisme à base triangulaire tricapé. En appliquant les éléments de symétrie, l'unité asymétrique permet de générer un complexe bimétallique centrosymétrique dont la formule est la suivante : [Nd₂(C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆.4H₂O. Ce dernier est formé par deux atomes centraux (Nd^{III}), quatre ligands m-azaniumylbenzoato, huit molécules d'eau directement liées aux deux centres métalliques, six anions chlorure libres et quatre molécules d'eau comme solvants (Figure 2).

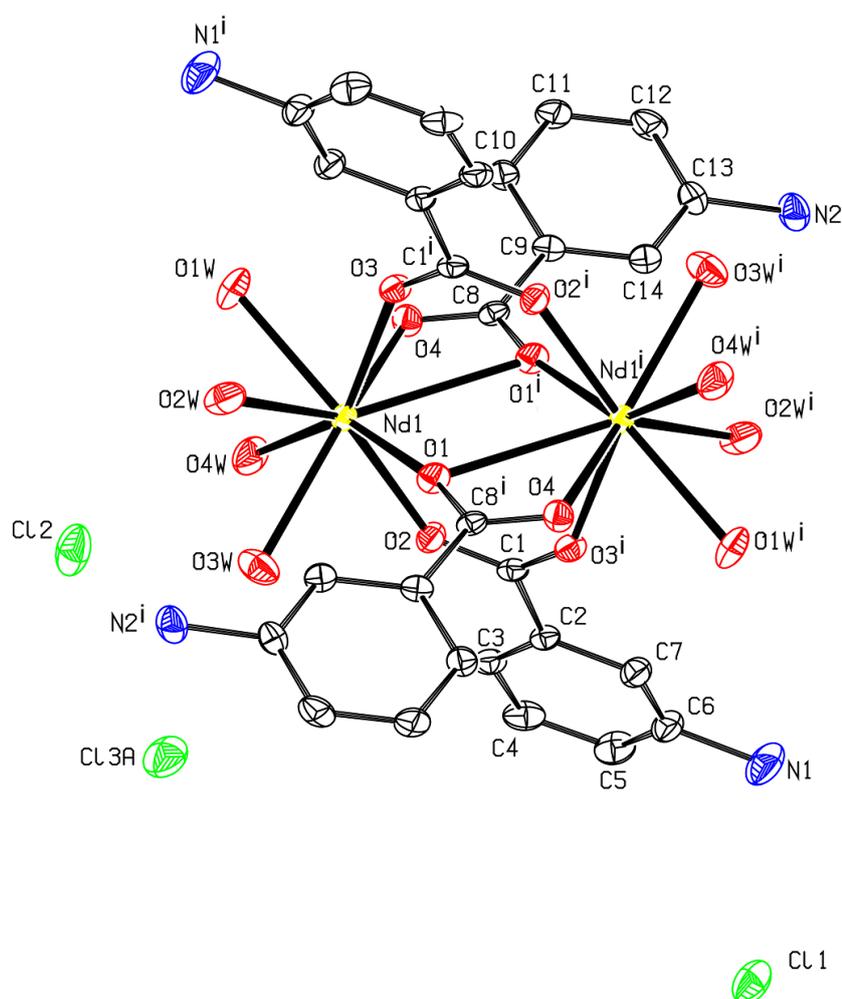


Figure 2 : La structure du composé [Nd₂(C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆.4H₂O
Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de simplification.
(i) : -x+1, -y+1, -z+1.

Le ligand carboxylate adopte deux modes différents de coordination dans le cristal :

- O1-C8-O4 forme une chélation par deux atomes d'oxygène liés au même centre métallique Nd1ⁱ et un pont par l'atome d'oxygène O1 coordonné au deuxième centre métallique Nd1. Ceci nous donne un mode de coordination « Bidentate chélate-pontant » *syn, syn, syn* $\eta^1 : \eta^2 : \mu_2$.
- O2-C1-O3ⁱ par le biais des deux atomes d'oxygène O2 et O3ⁱ liés à deux centres métalliques différents le mode de coordination « Bidentate pontant » *syn, syn*, $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$ (Figure 3).

Ces modes de coordinations sont observés par Li^[93] en 2001, en étudiant la structure [Eu(α -furoate)₃·2H₂O]·NO₃(4,4'-Hbpy) et par Zheng Wang en 2002 en présentant la structure [Eu₂(NDC)(DMF)₄]. 3(H₂O)^[94] (H2NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylic acid).

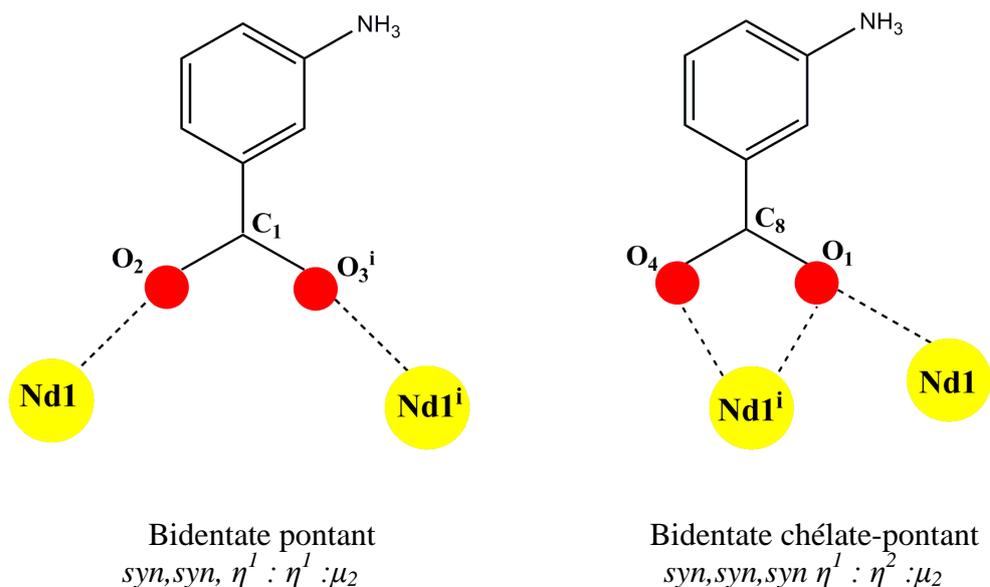


Figure 3 : Modes de coordination des fonctions carboxylates du ligand MABA.

Le groupe carboxylate montre une distorsion par rapport au plan moléculaire. L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle benzénique (C2-C7; Plan1) et la fonction carboxylate O2/C1/O3 est de 8.0(5)°. L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle benzénique (C9-C14; Plan2) et la fonction carboxylate O1/C8/O4 est de 24.2(5)°. Les deux groupements carboxylate sont perpendiculaires avec un angle dièdre de 83.9(7)°. Les deux plans 1 et 2 font un angle de 81.7(2)°.

3.4-Environnement de l'atome de néodyme

L'atome de néodyme est entouré par cinq atomes d'oxygène de la fonction carboxylique avec des distances variant entre 2.394(3) et 2.456(3)Å. Pour l'atome O1ⁱ (-x+1, -y+1, -z+1) la distance est de 2.881(3) Å, cet allongement de la distance est probablement dû à l'effet de chélation. Par ailleurs, il est lié à quatre molécules d'eau avec des distances oscillant entre 2.506(3) - 2.525(4)Å, ce qui correspond aux distances relevées dans la littérature pour les complexes à nombre de coordination 9 et possédant une molécule d'eau^[95]. On note également que la séparation intradimère est de 4.1258(3) Å ce qui indique que la distance métal...métal est principalement gouvernée par la nature et le mode de coordination de ligand^[88]. L'angle Nd₁-O1-Nd₁ⁱ est de 102.23(10)°. Ces distances et angles sont très proches des valeurs trouvées dans la littérature (Li-Qui. Xiong et al., 2007)^[87].

Les principales distances entre le cation métallique et la sphère de coordination sont reportées dans le Tableau 4 :

Tableau 4: Distances Nd-O (Å) dans le complexe [Nd₂ (C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆.4H₂O

Nd1-O1	2.406 (3)
Nd1-O2	2.409 (3)
Nd1-O3	2.394 (3)
Nd1-O4	2.456 (3)
Nd1-O1 ⁱ	2.881 (3)
Nd1-O1W	2.506 (3)
Nd1-O2W	2.511 (4)
Nd1-O3W	2.525 (4)
Nd1-O4W	2.506 (4)

Code de symétrie : (i) -x+1, -y+1, -z+1.

L'atome de néodyme se trouve environné par neuf atomes d'oxygène et confirme ainsi le nombre de coordination égal à neuf. Il adopte une géométrie prismatique tricapé à base triangulaire (Figure 4). Cet arrangement est observé dans plusieurs organolanthanidique^[89-91]. La figure 5 montre l'enchaînement des dimères selon le plan (001) à 0 et ½ de *b*.

^[93] Li, X., Zheng, X., Jin, L., Lu, S., Zhang, J. (2001). *Journal of Molecular Structure*.559, 341-346.

^[94] Wang, Z., Jin, C.M., Shao, T.(2002). *Inorganic Chemistry Communications*. 5, 5642-648.

^[95] Parker, D., Dickins, R. S., Puschmann, H., Crossland, C. (2001). *Chem. Rev.* 102, 1977-2010.

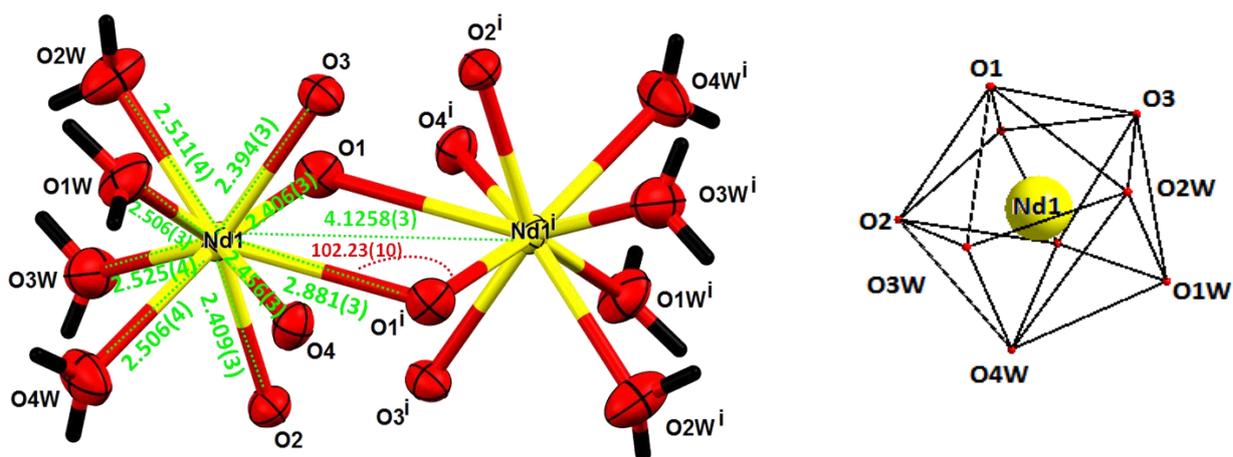


Figure 4: Environnement de l'atome de néodyme dans le dimère : distances de liaisons [Code de symétrie (i) : $1-x$, $1-y$, $1-z$].

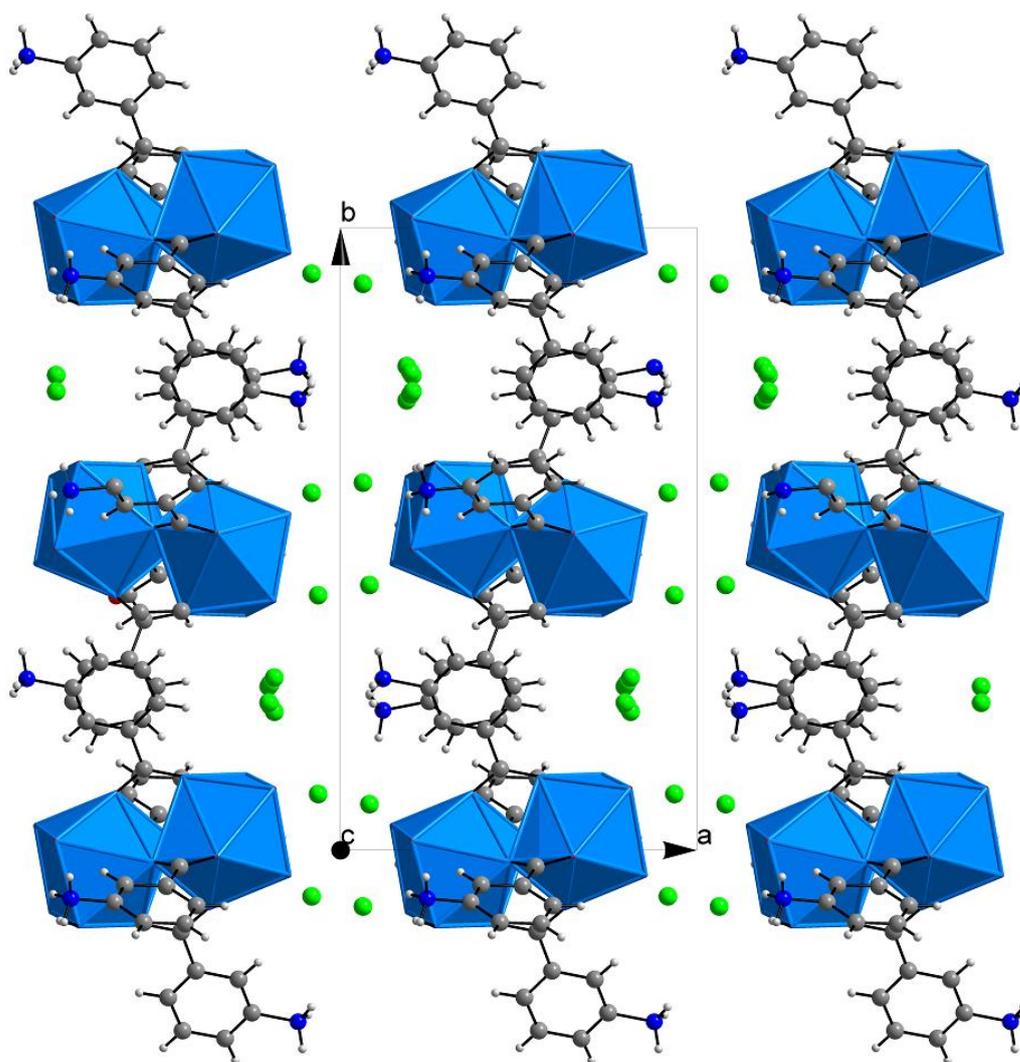


Figure 5: Projection de la structure selon le plan (a b)

3.5- Etude des Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé : Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O : O, O'; \kappa^3 O, O' : O; \kappa^4 O : O'$ -bis[tetraquaneodymium(III)]hexachloridetetrahydrate nous a permis de mettre en évidence la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires de type : N-H...Cl, O-H_{water}...Cl, N-H...O, O-H_{water}...O, O-H_{water}...N, C-H...Cl et intramoléculaire de type C-H...O_{water} (Figure 6) et des interactions π - π (1 - x, - y, 1 - z) reliant les atomes de carbone des cycles benzéniques (C9...C14) avec une distance centre à centre de 3.499(2) Å (Tableau 6). La théorie de Bernstein ^[75], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure cristalline.

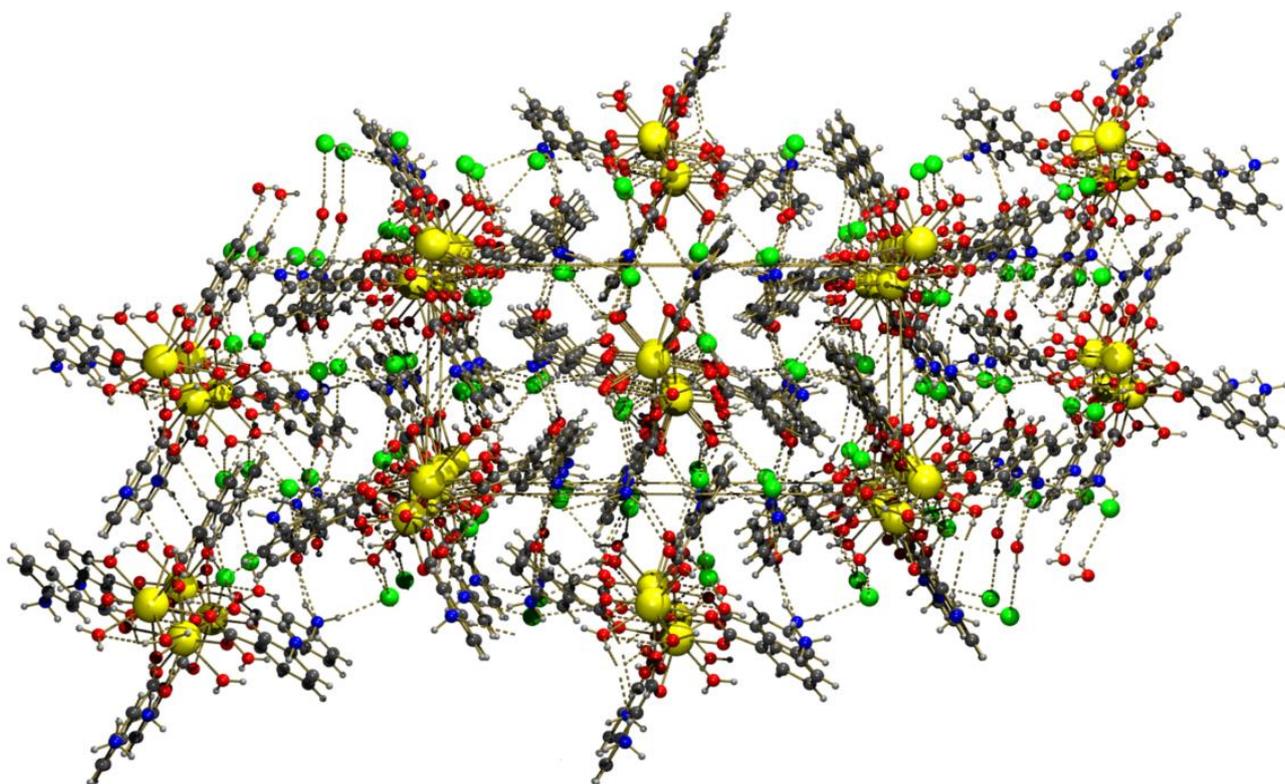


Figure 6: Liaisons hydrogène dans le composé [Nd₂(C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆.4H₂O

L'ensemble des liaisons sont reporté dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Les liaisons hydrogène générés par PLATON^[78] dans le complexe $[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H1A...O6WA	0.89	2.16	3.007 (12)	160
N1—H1B...Cl1	0.89	2.30	3.174 (5)	168
N1—H1C...O6WA ⁱⁱ	0.89	1.98	2.828 (12)	159
N2—H2A...O4 ⁱⁱⁱ	0.89	2.22	2.967 (6)	141
N2—H2B...Cl2 ⁱ	0.89	2.31	3.166 (5)	161
N2—H2C...Cl3A ^{iv}	0.89	2.26	3.129 (5)	167
O1W—H11...Cl2 ^v	0.97	2.21	3.170 (4)	172
O2W—H12...O5W	1.04	2.28	2.960 (7)	121
O2W—H12...Cl2 ^v	1.04	2.65	3.443 (5)	132
O3W—H13...Cl2	0.95	2.26	3.190 (5)	169
O4W—H14...Cl3A ^{vi}	0.86	2.58	3.240 (5)	134
O5W—H15W...Cl1 ^{vii}	0.85	2.68	3.208 (7)	122
O1W—H21...Cl1 ^{iv}	0.78	2.52	3.215 (4)	148
O2W—H22...Cl2	0.90	2.26	3.104 (4)	156
O3W—H23...Cl3A	0.80	2.56	3.244 (4)	144
O4W—H24...Cl1 ^{viii}	0.93	2.23	3.134 (5)	163
O5W—H25W...N1 ⁱ	0.85	2.52	3.247 (8)	144
C10—H01...Cl1 ^{iv}	0.93	2.81	3.724 (6)	169
C14—H04...O2W ⁱ	0.93	2.59	3.504 (7)	170

Codes de symétries :

(ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$;
(vi) $x, -y+1/2, z+1/2$; (vii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (viii) $x+1, -y+1/2, z+1/2$.

Le composé est très riche en liaisons O-H_{water}...Cl, suite à l'existence de quatre molécules d'eau liées directement au métal et deux autres comme solvant. Les atomes de chlore jouent le rôle d'intermédiaires, ils sont engagés dans des interactions intermoléculaires comme accepteurs. La combinaison de ces liaisons faibles, donne naissance à des cycles $\mathbf{R}_4^2(8)$, $\mathbf{R}_4^2(12)$ et $\mathbf{R}_8^4(26)$ assurant ainsi la jonction entre les dimères suivant les directions cristallographiques *a* et *c*. (Figure 7).

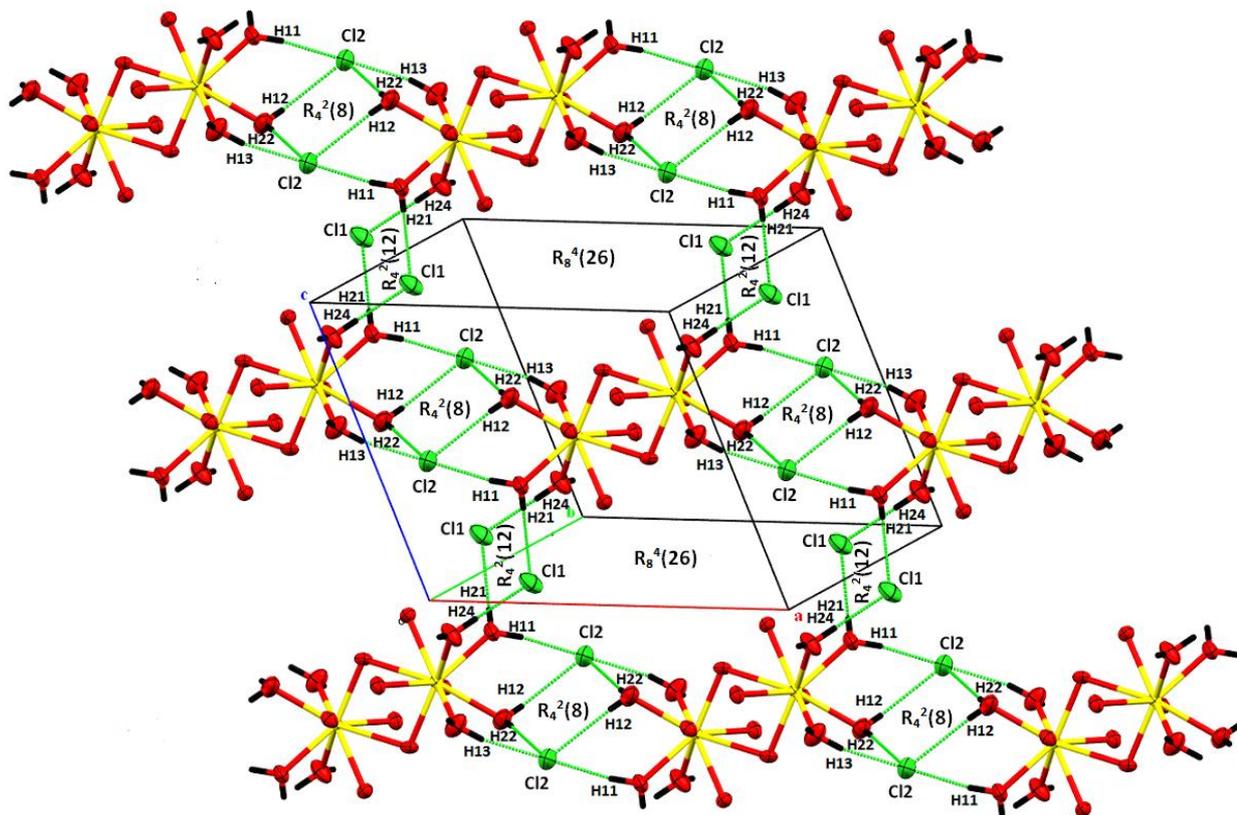


Figure7: Réseau de liaisons hydrogène O-H...Cl parallèle au plan (a c).
 Les atomes de carbone du cycle aromatique ont été omit par souci de simplification.

La structure étudiée montre trois liaisons hydrogène de type N-H...O : N2-H2A...O4ⁱⁱⁱ, N1-H1A... O6WA et N1-H1C...O6Wⁱⁱ. La liaison notée N2-H2A...O4ⁱⁱⁱ forme un cycle de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion à $b = 0$ et $1/2$. On obtient un motif $R_2^2(14)$ qui contient un total 14 atomes (deux donneurs et deux accepteurs) avec des chaînes infinies $C_2^1(4)$ le long de l'axe c à $1/4$ et $3/4$ de b . (Figure 8).

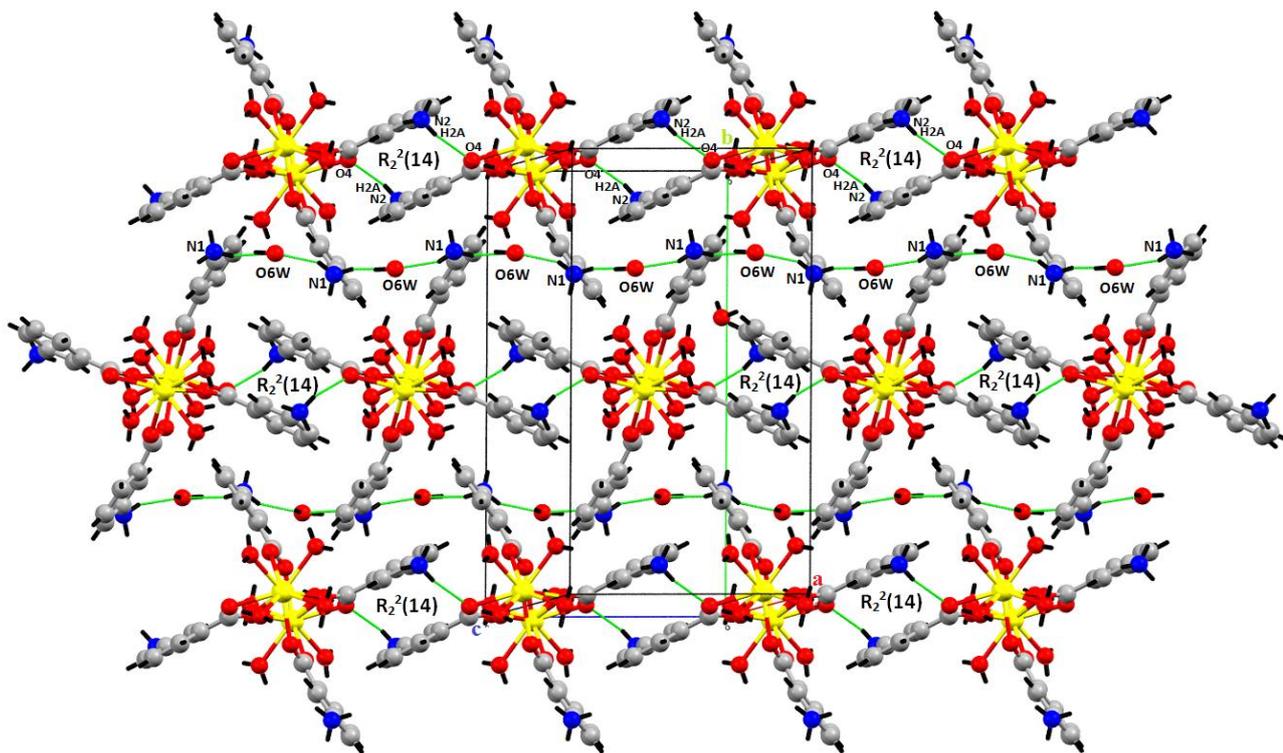


Figure 8: Liaisons hydrogène de type N-H...O.

Le composé présente une seule liaison hydrogène intramoléculaire C14-H04...O2Wⁱ, notée $S_1^1(3)$, et des chaînes finies $D_1^1(3)$ qui assurent la jonction entre deux couches différentes (Figure 9).

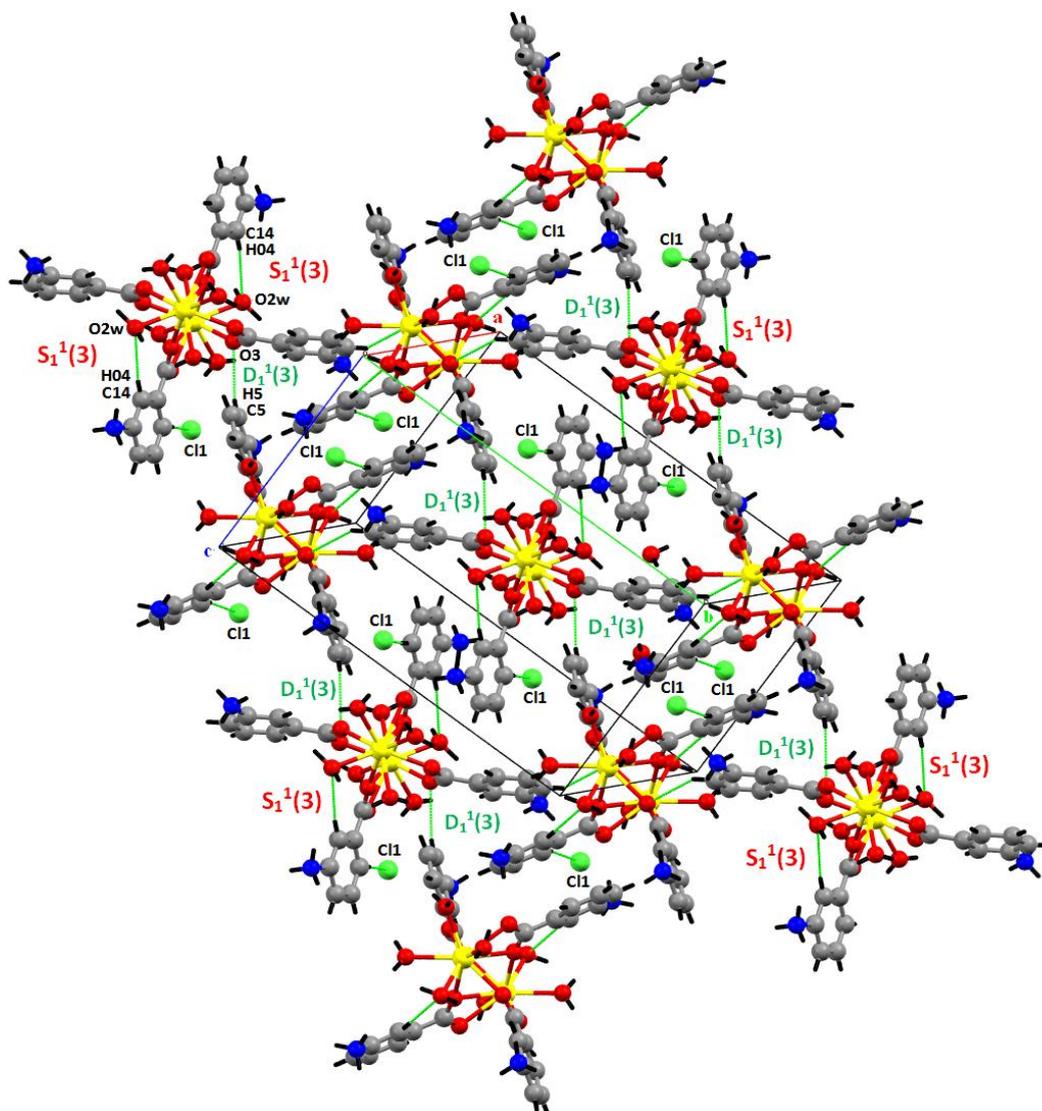


Figure 9: Liaisons hydrogène de type C-H...O et C-H...Cl.

Les interactions de type π - π assurent la jonction entre les dimères le long de l'axe cristallographique c à 0 et 1/2 de b (Figure 10).

Tableau 6 : Les interactions π - π

CgI	CgJ	$CgI... CgJ^a$	$CgI... CgJ^b$	$CgI... CgJ^c$	<i>Slippage</i>
$Cg1$	$Cg1^{ii}$	3.499(2)	3.2720(18)	3.2721(18)	1.240

Code de symétrie : (ii) 1 - x, 1 - y, 2 - z.

$Cg1$: est le centre de gravité du cycle benzénique (C9...C14).

a : La distance entre les deux centres de gravité du cycle benzénique.

b : La distance perpendiculaire de CgI sur le plan moyen du cycle J.

c : La distance perpendiculaire de CgJ sur le plan moyen du cycle I.

Le coté opposé à l'angle est égal à 1.240 Å. Il est défini comme la distance entre CgI et la projection perpendiculaire de CgJ^i sur l'anneau I.

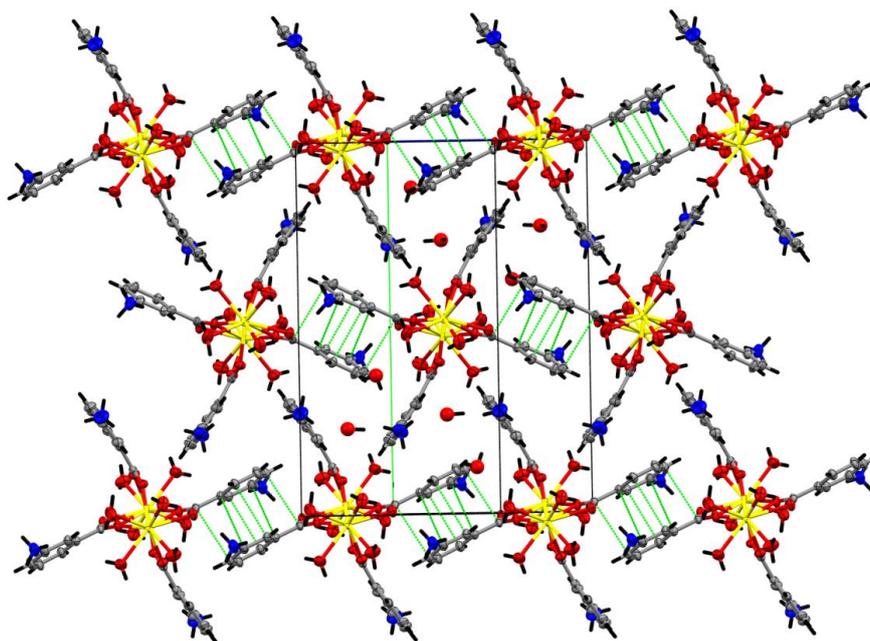


Figure 10: Les interactions de type π - π

3- Etude comparative

Une étude comparative des composés : $[La_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_6Cl_2]Cl_4 \cdot 2H_2O$, $[Nd_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_8]Cl_6 \cdot 4H_2O$, $[Lu(C_7H_6NO_2)_3 \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$ ^[73] et $Ln(C_7H_6NO_2)_3(H_2O)_3 \cdot H_2O$ ^[74] avec (Ln=Sm et Dy) a été menée et nous avons relevé les points suivants:

La formule chimique	$[\text{La}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a)	$[\text{Nd}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b)	$[\text{Lu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Réf. [73] (c)	$[\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln=Sm,Dy . Réf. [74] (d)	
Données cristallographiques	a= 11.2988(3) b = 19.8679(4) c = 10.4679(3) β = 112.693(1) V = 2167.96(10) P 21/c Monoclinique Z = 2 R = 0.044 Rw = 0.110 GOF=1.00	a= 12.1717(1) b = 19.8544(1) c = 10.5170(1) β = 112.018(1) V = 2356.19(4) P 21/c Monoclinique Z = 2 R = 0.041 Rw = 0.096 GOF=1.02	a=18.927(6) c= 11.720(1) δ =109.27(3) V = 3638(2) R3c Trigonale Z = 6 R = 0.0554 Rw = 0.0554	Sm a= 18.999(3) c= 11.915(3) V = 3724.6(12) R3c Trigonale Z = 6 R = 0.0204 Rw = 0.0491 GOF=1.133	Dy a= 18.956(4) c= 11.812(3) V = 3675.8(14) R3c Trigonale Z = 6 R = 0.0209 Rw = 0.0414
Nombre de coordination	NC=9	NC=9	NC=9	NC=9	
La géométrie	Trigonal prismatique tricapé	Trigonal prismatique tricapé	Trigonal prismatique tricapé	Trigonal prismatique tricapé	
Mode de coordination	<ul style="list-style-type: none"> • Bidentate pontant • Bidentate chélate-pontant 	<ul style="list-style-type: none"> • Bidentate pontant • Bidentate chélate-pontant 	<ul style="list-style-type: none"> • Bidentate chélate 	<ul style="list-style-type: none"> • Bidentate chélate 	
Infra rouge	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) : 1614.3-1575.7\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) : 1413.7-1394.4\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) : 1618.2-1677.7\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) : 1417.2-1396.4\text{cm}^{-1}$	/	Sm : $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) : 1547\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) : 1411\text{cm}^{-1}$ Dy : $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) : 1547\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-) : 1411\text{cm}^{-1}$	

III- Le complexe $\{[La_2(SO_4)_3(H_2O)_2].2H_2O\}_n$

Les sulfates de lanthanide hydratés peuvent adopter un nombre différents de molécules d'eau: $M_2(SO_4)_3.9H_2O$, $M_2(SO_4)_3.8H_2O$, $M_2(SO_4)_3.5H_2O$, $M_2(SO_4)_3.4H_2O$. Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés de sulfate de lanthanide qui sont: $Ln_2(SO_4)_3(H_2O)_8$ avec $Ln = Gd^{[96]}$, $Eu^{[97]}$, $Ce^{[98]}$, $Dy^{[98]}$, $Lu^{[99]}$, $Pr^{[100]}$, $Nd^{[107]}$, $Sm^{[101]}$, $Er^{[102]}$, $Yb^{[103]}$.

1. Synthèse du complexe

Le complexes poly[diatetra μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dihydraté de formule $[La_2(SO_4)_3(H_2O)_2].2H_2O$ est formé à partir d'un mélange équimolaire de ligand **MABA** et de l'oxyde de lanthane La_2O_3 dans l'eau. La réaction s'est déroulée par voie hydrothermale en présence de l'acide sulfurique. Le mélange est porté à 433K pendant 3 jours. Le produit obtenu sous forme de monocristaux incolores a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal.

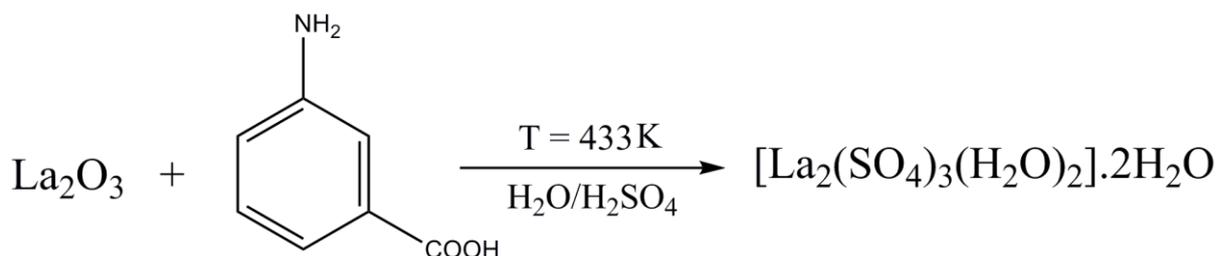


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du complexe : poly[diatetra μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dihydraté

^[96] Hummel, H.U., Fischer, E.T., Joerg, P. & Pezzei, G. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619, 805-810.

^[97] Xu, Y., Ding, S. & Zheng, X. (2007). *J. Solid State Chem.* 2180, 2020-2025.

^[98] Junk, P.C., Kepert, C.J., Skelton, B.W. & White, A. H. (1999). *Aust.J.Chem.* 52, 601-605.

^[99] Ahmed Farag, I. S., El-Kordy, M. A. & Ahmed, N. A. (1981). *Z. Kristallogr.* 155, 165-171.

^[100] Bartl, H. & Rodek, E. (1983). *Z. Kristallogr.* 162, 13-15.

^[101] Podberezskava, N. V. & Borisov, S. (1976). *Zh. Strukt. Khim.* 17, 186-188.

^[102] Wickleder, M.S. (1999). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, 1548-1555.

^[103] Hiltunen, L. & Niinistö, L. (1976). *Cryst. Struct. Commun.* 6, 561.

2. Etude cristallographique

2.1-Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Xcalibur Sapphir 2 équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur un monocristal de dimension (0.09 x 0.04 x 0.02) mm³, en utilisant la radiation K α du molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073$ Å). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont consignés dans les tableaux 1, 2 et 3.

2.2- Résolution de la structure :

La structure cristalline a été résolue à l'aide de la chaîne de programmes disponibles dans le logiciel WinGX^[77] avec le groupe d'espace P21/c (N°14). Nous avons utilisé le programme Sir 92^[79] pour déterminer le modèle structural. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés sur des cartes de Fourier différences. L'affinement final du modèle structural effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[80], en considérant des facteurs d'agitation thermiques isotropes pour les atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de réalisabilités non pondéré R = 2.7 % et pondéré Rw = 8.1% avec une estimée de la variance de 1.25 (Tableau 3). Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques, les distances inter atomiques et les angles de liaisons sont consignés en annexe (Annexe III).

Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé [La₂(SO₄)₃(H₂O)₂].2H₂O

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	[La₂(SO₄)₃(H₂O)₂].2H₂O	F000 = 692
	Mr = 367.08	Dx = 3.083 Mg m ⁻³
	Monoclinique, P21/c	Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
	a = 8.4919(16) Å	Paramètres de maille à partir de 2542 réflexions
	b = 9.978(2) Å	$\theta_{\max} = 30.5^\circ$, $\theta_{\min} = 3.0^\circ$
	c = 11.9268(19) Å	$\mu = 5.97$ mm ⁻¹
	$\beta = 128.511(10)^\circ$	T = 100(2) K
	V = 790.7(3) Å ³	Prisme, incolore
	Z = 4	(0.24 × 0.22 × 0.18) mm ³

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Oxford Xcalibur Saphire2 CCD'	Correction d'absorption : <i>SPHERIQUE</i> (C.W. Dwiggin Jr. <i>Acta Cryst.</i> (1975) A31,146-148). ^[104]
	Monochromateur : graphite	$T_{\min} = 0.419$; $T_{\max} = 0.431$
	2414 réflexions mesurées	$h = -12 \rightarrow 0$
	2414 réflexions indépendantes	$k = -14 \rightarrow 0$
	2362 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -12 \rightarrow 17$
	$R_{\text{int}} = 0$	θ et ω scans

3-Les résultats des affinements :

Tableau 3	Affinement en F^2	124 paramètres
	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0431P)^2 + 2.7057P]$, avec : $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.081$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.02$
	$S = 1.25$	$\Delta\rho_{\max} = 1.82 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	2414 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -1.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

2.3- Description de la structure à 100 K

La complexation utilisant ce ligand a été menée au moyen de méthodes de synthèses hydrothermales car la synthèse directe par auto-assemblage en plaçant le ligand et l'oxyde métallique en solution en présence de l'acide sulfurique n'a pas été concluante. La structure du composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenue lors de nos investigations dans le système $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MABA}$ en présence d'acide sulfurique pour la complexation du ligand MABA. La structure cristalline est formée par un enchainement tridimensionnel de polyèdres LaO_9 et de tétraèdres SO_4 . Chaque atome de lanthane est entouré par neuf atomes d'oxygène : huit oxygène (de O1 à O8) sont fournis par les deux groupements sulfate S1 et S2. Le lanthane central est entouré en réalité par six groupements sulfate, cependant cette jonction se fait soit par un ou par deux oxygène. On compte deux groupements SO_4 pontants avec deux oxygène et quatre par un seul oxygène. La contribution totale des groupements sulfate pour un atome de lanthane est de trois SO_4 . La sphère de coordination autour du cation La^{3+} est complétée par une molécule d'eau O1w. L'entité résultante est électriquement neutre ($2 \text{La}^{+3} = 6+$, $3\text{SO}_4^{-2} = 6-$). Le polyèdre de coordination de La est un prisme trigonal tricapé (Figure 1).

^[104]Dwiggin, C. W. (1975). *Acta Cryst.* A31,146-148.

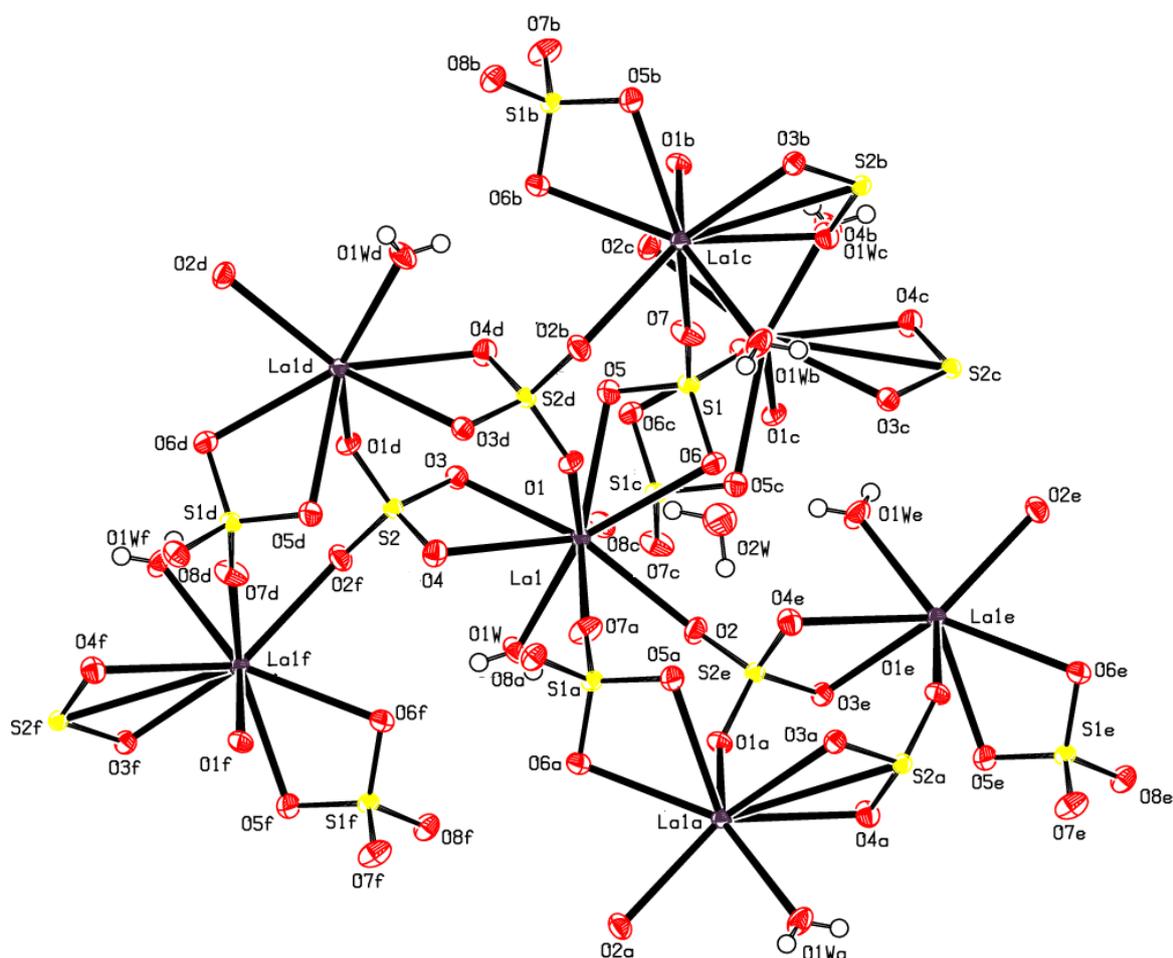


Figure 1 : La structure du composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(a): $1-x, -1/2+y, 1/2-z$, **(b):** $1-x, 1/2+y, 1/2-z$, **(c):** $-x, 1-y, -z$, **(d):** $1-x, 1-y, 1-z$, **(e):** $x, 1/2-y, -1/2+z$,
(f): $x, 1/2-y, 1/2+z$

2.4-Environnement de l'atome de lanthane

Dans l'unité asymétrique, l'atome de lanthane est entouré par deux groupements sulfate S1 et S2 qui forment une chélation par le biais des atomes d'oxygène O3 et O4, O5 et O6 donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » avec des distances variant entre 2.598(4)-2.611(3) Å. Par ailleurs, on distingue l'apparition de ponts par le biais des oxygène O1, O2, O7 et O8 avec des distances entre 2.473(3)-2.564(3) Å et une molécule d'eau (La-O1w = 2.496(4)) (Tableau 4). On note également que la séparation entre deux proches centres métalliques est de 5.6351(9) Å. Ces valeurs sont très proches des distances et angles de liaisons trouvés dans la littérature pour les sulfate de lanthanide^[105,106]. L'atome de lanthane se trouve ainsi entouré par neuf atomes (NC=9). Il adopte ainsi une géométrie trigonale prismatique tricapé. (Figure 2).

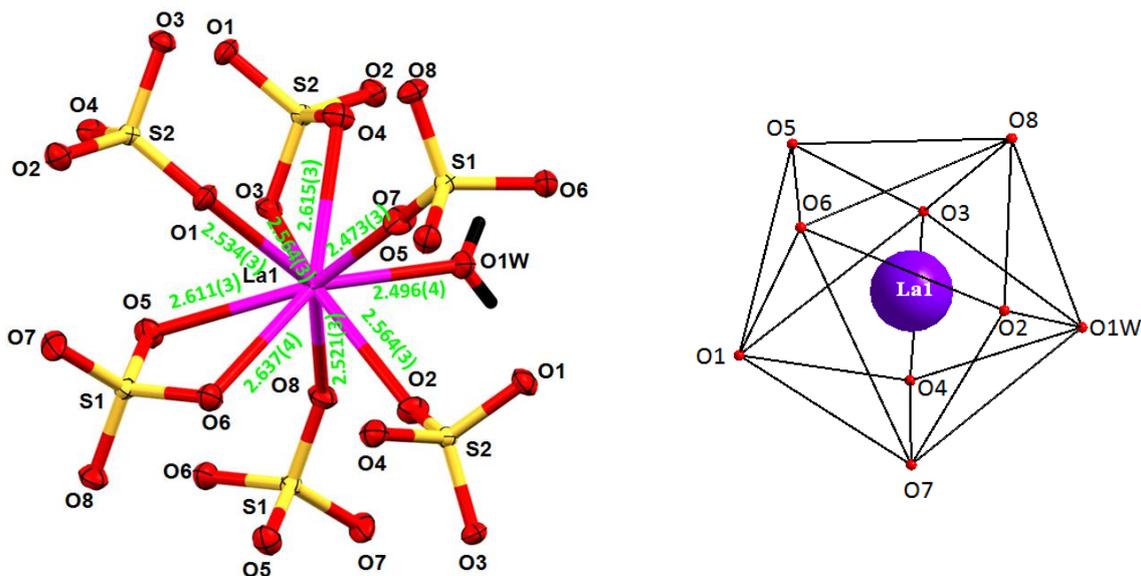


Figure 2 : Schéma représentant la coordination de l'atome de lanthane dans la composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$

Les principales distances entre le cation métallique et la sphère de coordination sont reportées dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Distances (Å) du centre métallique La^{3+} aux oxygènes dans le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$

La1-O1	2.534(3)
La1-O2	2.564(3)
La1-O3	2.598(4)
La1-O4	2.615(3)
La1-O5	2.611(3)
La1-O6	2.637(4)
La1-O7	2.473(3)
La1-O8	2.521(3)
La1-O1W	2.496(4)

^[105] Wanli, Z., Shahua, D., Xin, X. & Yan, X. (2007). *Acta Cryst.*E63, i194.

^[106] Thanjavur, R.S., Krishnaswamy, P., Low, J. & Glidewell, C. (2004). *Acta Cryst.* E60, i142-i144.

2.5-Environnement des groupements sulfates

Il y a deux atomes de soufre S1 et S2 dans l'unité asymétrique. Chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes d'oxygène adoptant ainsi une configuration tétraédrique. Les distances S-O sont comprises entre 1.464(3)-1.480(4) Å indiquant l'irrégularité des groupements sulfates. La distance moyenne S-O de 1.472 Å avec un angle moyen O-S-O de 109.21° est en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates de métaux ^[96-101]. Le groupement tétraédrique S1 partage ces quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) avec trois atomes de lanthane de la façon suivante : il chélate un atome de lanthane La1 par les deux atomes (O5 et O6) (O5-S1-O6 de 106.04(17)°, S1-O5=1.472(5) Å et S1-O6=1.489(3) Å) (Tableau 6). De même l'atome S2 partage ces quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) avec trois atomes de lanthane comme suit : il chélate l'atome La1 par les deux oxygènes (O3, O4) (104.76(17)° , S2-O3=1.489(3) Å et S2-O4=1.480(4) Å) (Tableau 5). Les quatre autres oxygènes (O1, O2, O7, O8) adoptent un mode de coordination monodentate avec l'atome de lanthane La1 (Figure 3).

Tableau 5 et 6: Principales distances interatomiques des deux groupements sulfate S1 et S2 (Å) dans le composé [La₂(SO₄)₃(H₂O)₂].2H₂O

S2	O1	1.467(3)
S2	O2	1.468(5)
S2	O3	1.489(3)
S2	O4	1.480(4)

Tableau 5 : Groupement sulfate S2

S1	O5	1.472(5)
S1	O6	1.489(3)
S1	O7	1.464(3)
S1	O8	1.471(3)

Tableau 6 : Groupement sulfate S1

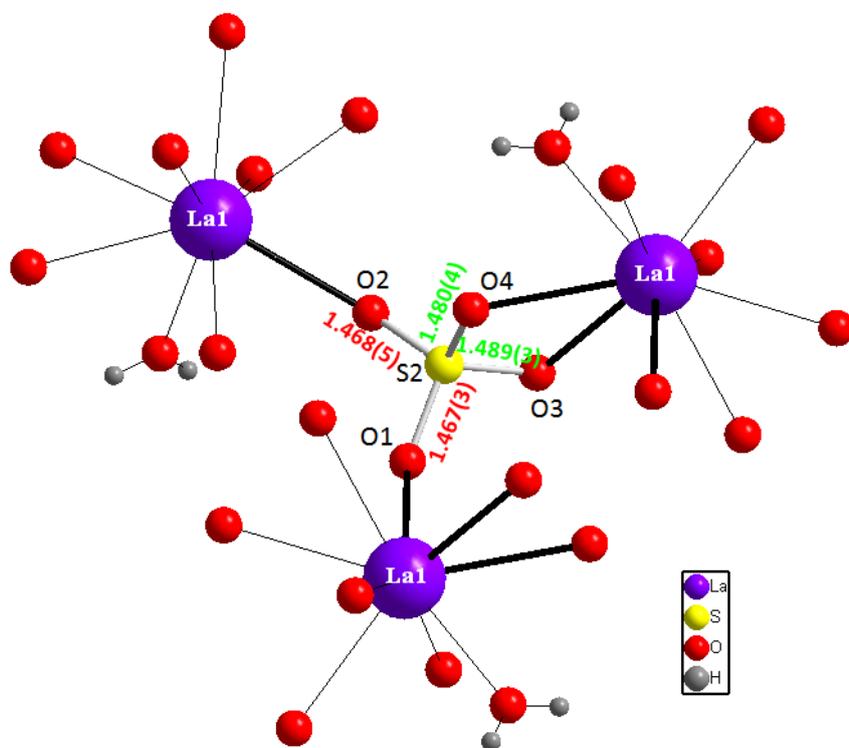
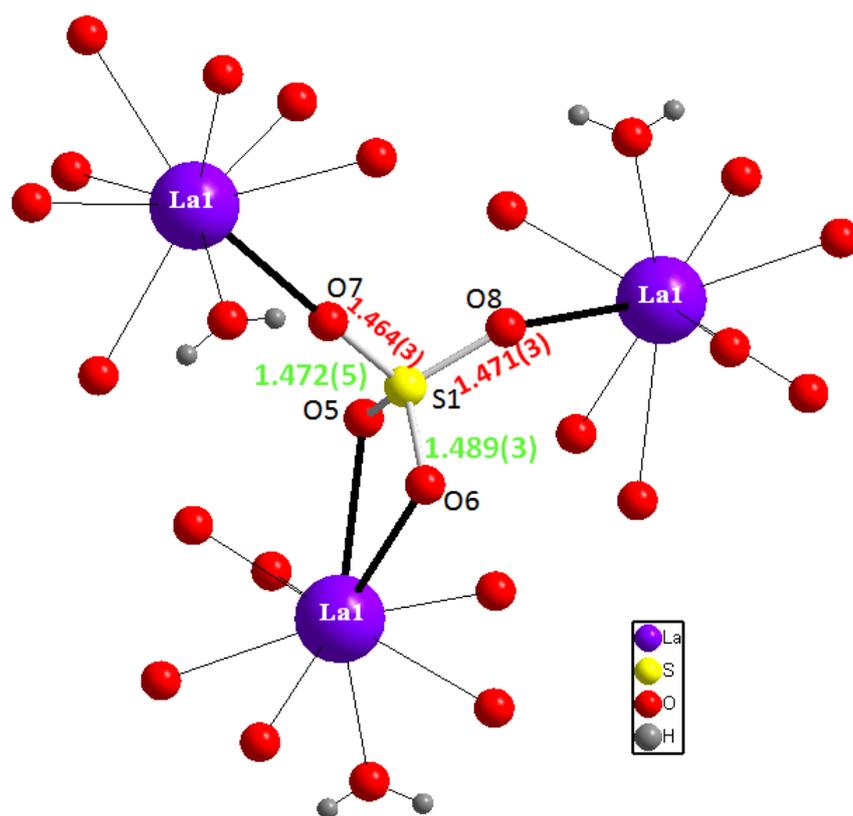


Figure 3 : Coordination tétraédrique des groupes sulfates S1, S2 dans le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les figures 4, 5 et 6 montrent l'enchaînement des groupements sulfate sur les différents plans.

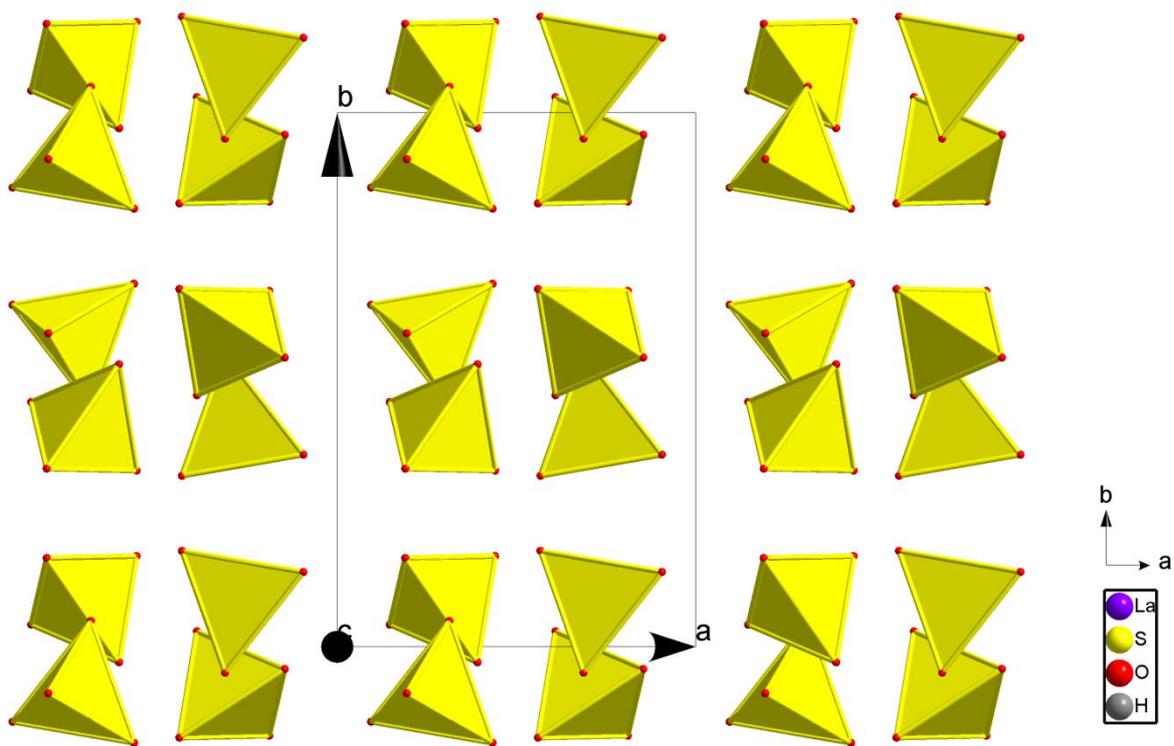


Figure 4: Projection des groupements sulfate selon le plan (a b)

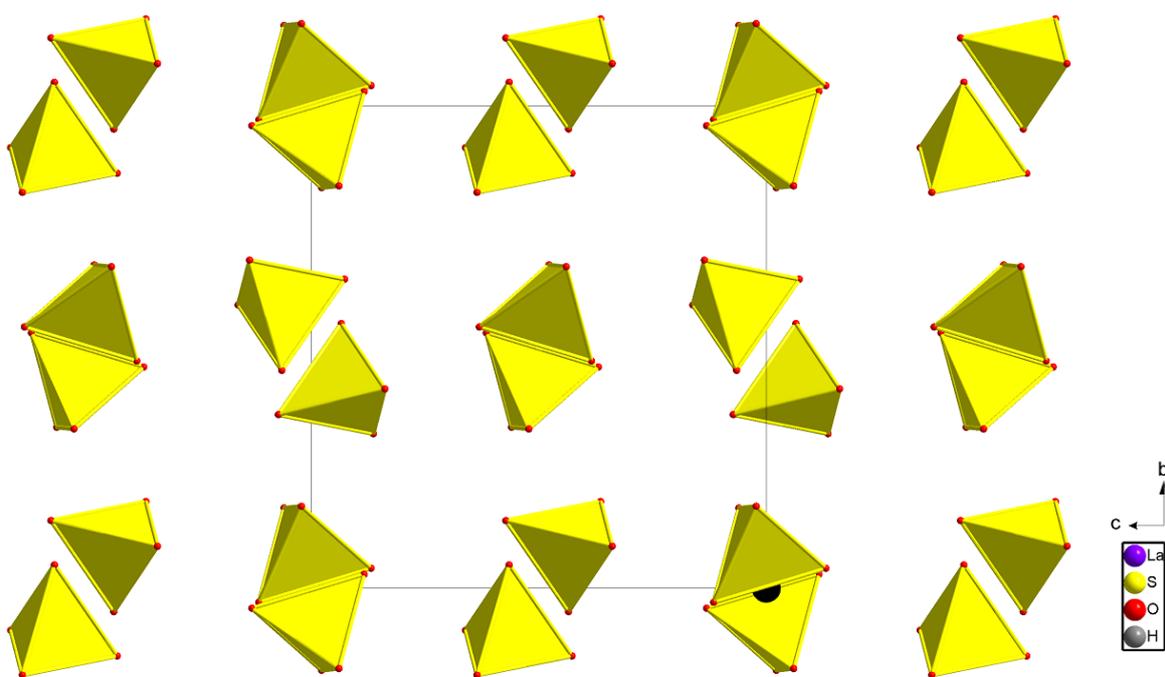


Figure 5: Projection des groupements sulfates selon le plan (b c)

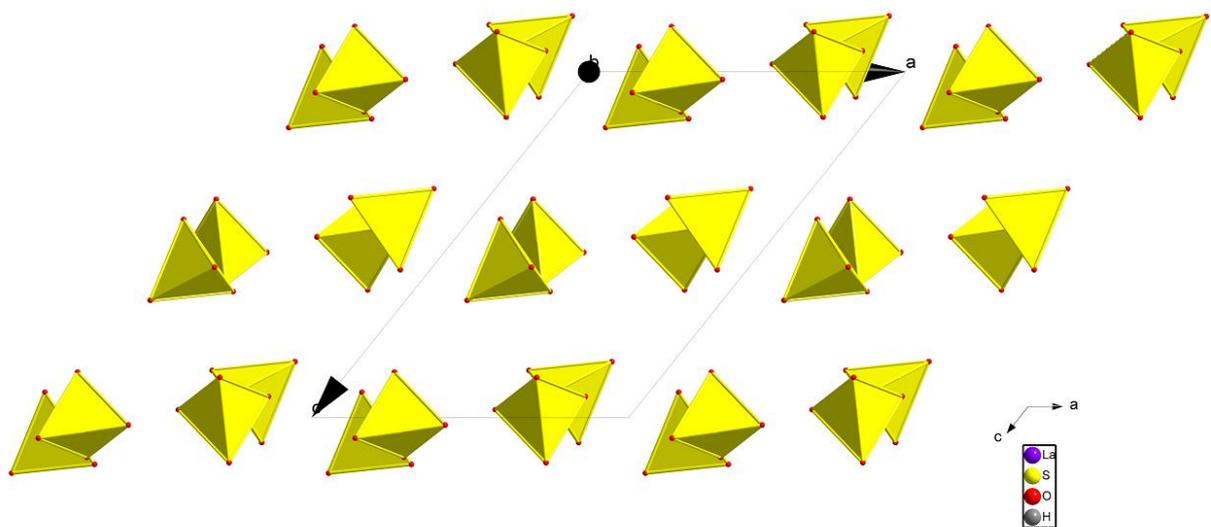
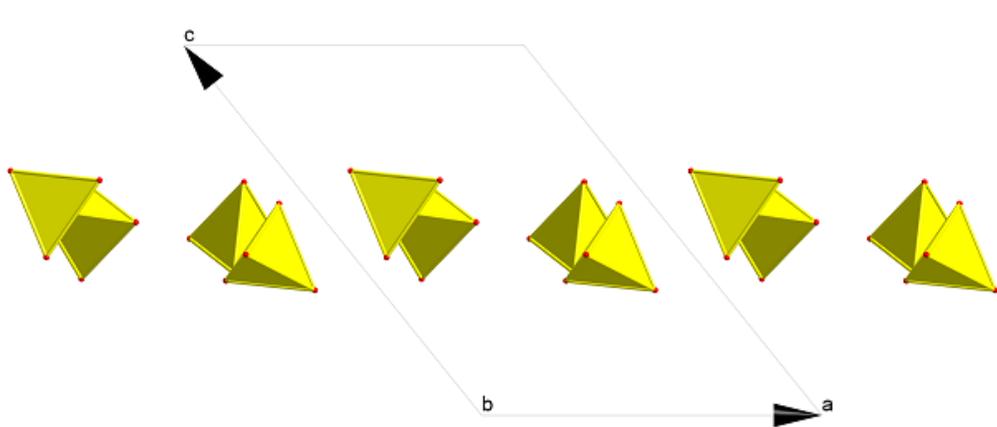
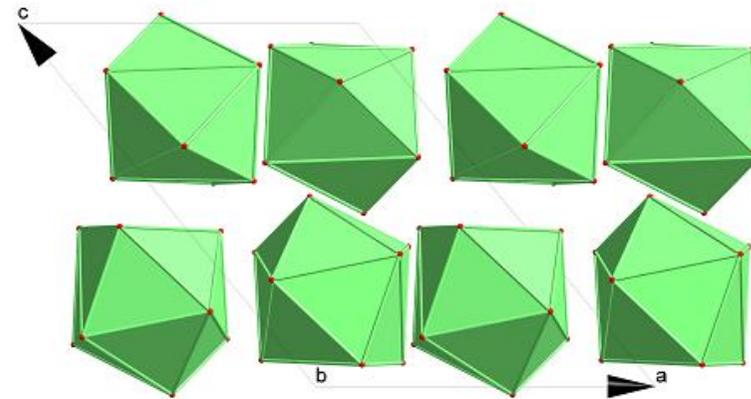


Figure 6: Projection des groupements sulfate selon le plan (a c)

Les polyèdres LaO_9 et les tétraèdres SO_4 sont agencés selon des couches parallèles au plan (a c). Les couches LaO_9 se situent à $c=1/4$ et $c=3/4$ et sont intercalées par des couches (SO_4) à $c=1/2$. Les polyèdres LaO_9 et les tétraèdres SO_4 dans ces différentes couches sont isolés. La jonction entre ces polyèdres des différentes couches est assurée par l'interconnexion entre polyèdres (LaO_9) et tétraèdres (SO_4). La figure 7 montre clairement la couche de tétraèdres SO_4 qui fait « ciment » entre les deux couches de polyèdres (LaO_9).



Enchaînement de tétraèdres



Enchaînement de polyèdres

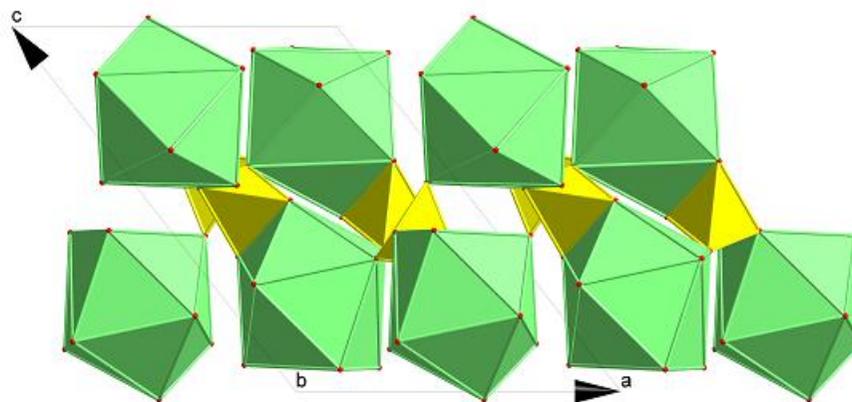


Figure 7 : Enchaînement de polyèdres LaO_9 et tétraèdres SO_4

La figure 8 représente une vue en perspective de la structure.

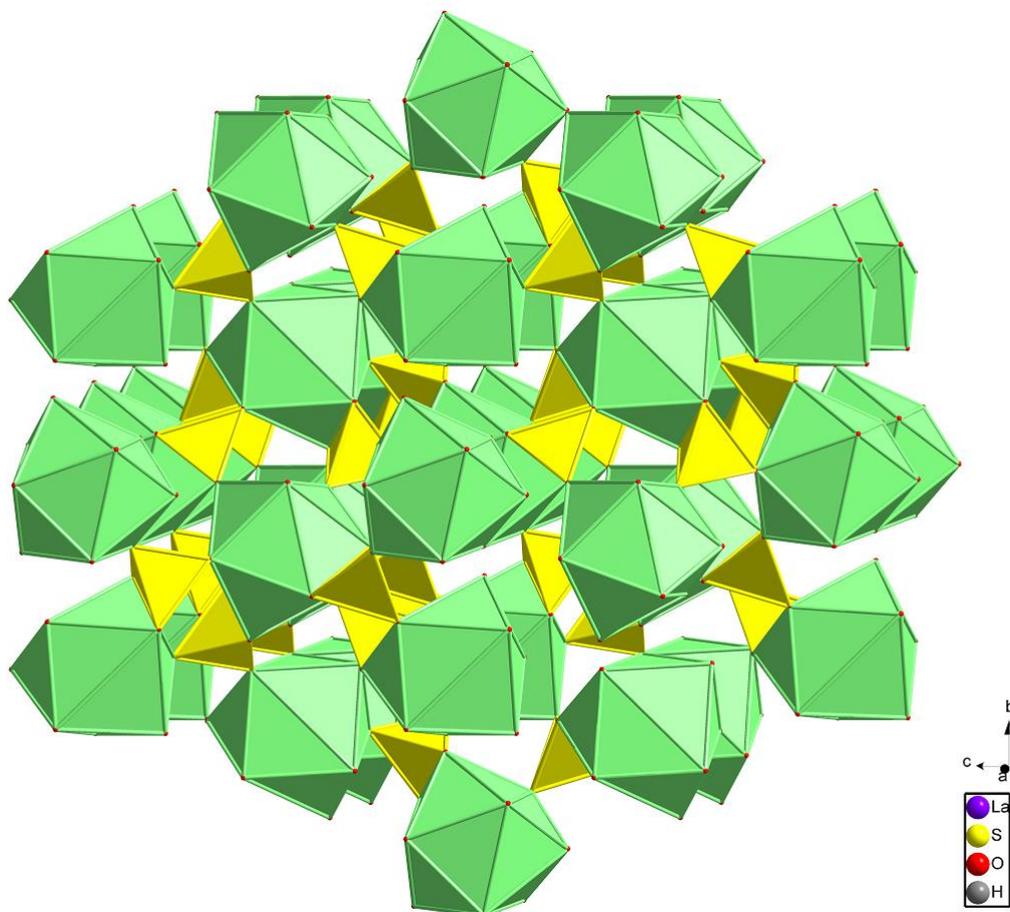


Figure 8: Vue en perspective de la structure

2.6- Etude des Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé poly[di-aqua-tetra- μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dihydraté a mis en évidence la présence d'une liaisons hydrogène moyenne à savoir O-H...O (Figure 9), qui assure la cohésion entre les molécules dans le cristal. L'ensemble des liaisons sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Les liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ générés par PLATON^[78]

$D\text{—H}\cdots A$	$D\text{—H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{—H}\cdots A$
O1W—H11 \cdots O3 ^{vii}	0.7500	2.0000	2.715 (5)	157.00
O2W—H12 \cdots O5 ⁱ	0.86 (5)	2.12 (5)	2.868 (5)	145 (8)
O1W—H21 \cdots O6 ^{viii}	0.6900	2.1100	2.778 (4)	163.00
O2W—H22 \cdots O1	0.86 (9)	2.11 (9)	2.943 (7)	165 (6)

Codes de symétries :

(vii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (viii) $x, -y-1/2, z-1/2$.

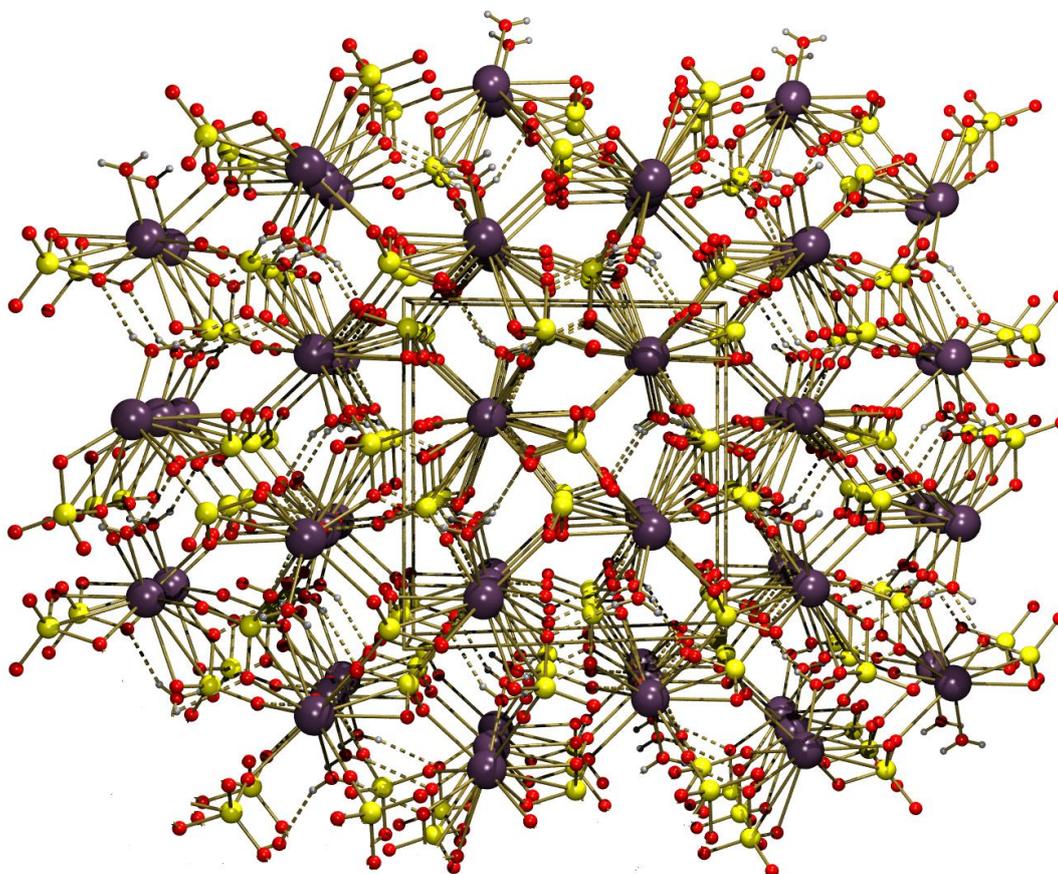


Figure 9: Vue en perspective de la structure montrant les liaisons hydrogène de type O-H...O

4- Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse et hydrothermale de trois nouveaux composés de coordination à base de Lanthane(III) et de néodyme(III) avec le ligand qui est l'acide le m-aminobenzoïque (MABA). La diffraction des RX et la spectroscopie IR nous ont donné des informations sur l'architecture fondamentale intime des cations Ln^{3+} en solution en présence de ce ligand.

Le premier composé étudié est le Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O,O'$; $\kappa^3 O,O':O$; $\kappa^4 O:O'$ -bis[triaquachloridolanthanum(III)]tetrachloride dihydrate. Il est formé par deux atomes centraux La^{3+} , quatre ligands μ -3-azaniumylbenzoato, six atomes de chlore et huit molécules d'eau. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type N-H...Cl, N-H...O, et O-H_{water}...Cl et des interactions π - π entre les différents cycles benzéniques.

Le deuxième composé étudié est le Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3 O:O,O'$; $\kappa^3 O,O':O$; $\kappa^4 O:O'$ -bis[tetraquaneodymium(III)]hexachloride tetraydrate. Il se compose de deux atomes centraux Nd^{3+} , quatre ligands μ -3-azaniumylbenzoato, douze molécules d'eau et six atomes de chlore libre. La stabilité des édifices cristallins dans les deux complexes est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, N-H...O et des interactions π - π entre les cycles benzéniques.

Le troisième complexe étudié dans ce chapitre est le poly[diquatetra μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dihydraté. Ce composé contenant le ligand **MABA** a été obtenu par la méthode de synthèse solvothermale en essayant de complexer le ligand pour isoler un complexe de coordination au lanthane. Cette opération a été initiée suite à l'échec de la synthèse directe par auto-assemblage en plaçant le ligand et l'oxyde métallique en solution en présence de l'acide sulfurique. Nous avons pu obtenir, au cours de ces innombrables essais, la structure du composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$.

Chapitre 4

Complexes ioniques de lanthanide trivalents avec un dérivé de la pyridine

1-Introduction

Le 4-(Diméthylamino) pyridine ou N,N-Diméthylaminopyridine (DMAP) est un catalyseur nucléophile dérivé de la pyridine. Il a montré d'énormes potentialités en termes de complexation vis-à-vis de centres métalliques. La synthèse par voie aqueuse des composés à base de lanthanides et matrice organique (DMAP) a donné trois nouveaux composés qui sont :

1-Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquachlorolanthanium(III)tetrachloridetrihydrate.

2-(4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquaerbium(III)tetrachloridehydrate.

3-Bis[Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)pentaaquadichloroneodymium(III)trichloride hydrate].

Différentes techniques ont été mises en œuvre afin de déterminer la nature et la stabilité des complexes ioniques formés : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyse thermique et magnétique. L'étude des liaisons hydrogène nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

2- Synthèse des trois complexes

Les composés de formules $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, \text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2), \text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_4, \text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus à partir d'un mélange équimolaire de ligand **DMAP** et de chlorure de lanthanide $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}, \text{Nd}$) dans l'eau. La solution est ajustée par quelques gouttes d'acide hydrochlorique. Les produits obtenus sont sous forme de monocristaux, ce qui nous a permis de les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.

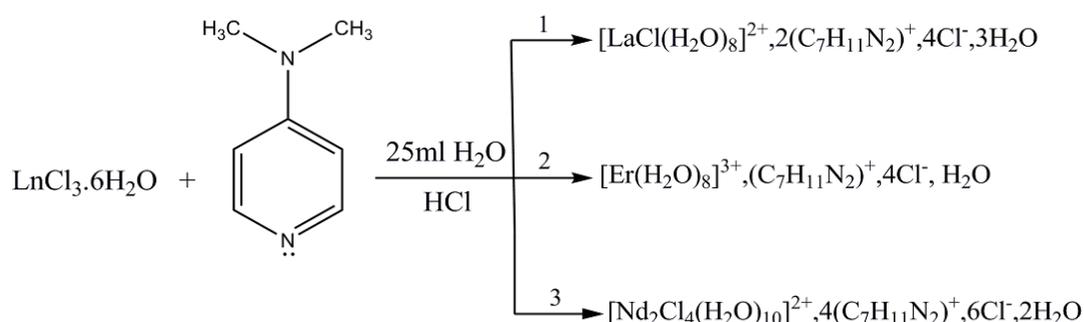


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse des complexes :

- (1): Bis (4-(diméthylamino)pyridinium) octaaquachlorolanthanium(III)tetrachloridetrihydrate,
- (2): (4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquaerbium(III)tetrachloridehydrate,
- (3): Bis [Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)pentaaquadichloroneodymium(III)trichloridehydrate].

3- Propriétés spectroscopiques

3.1- Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge des produits obtenus entre 4000 et 400 cm^{-1} , à température ambiante a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Perkin Elmer GX 2000.

Le spectre présente une bande de valence très large entre 3000 et 3500 cm^{-1} , attribué à la liaison O-H des molécules d'eau liées au La^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} . La région entre 1700-1300 cm^{-1} correspond essentiellement aux vibrations du ligand organique. Les bandes de valence symétrique et antisymétrique du ligand organique sont observées.

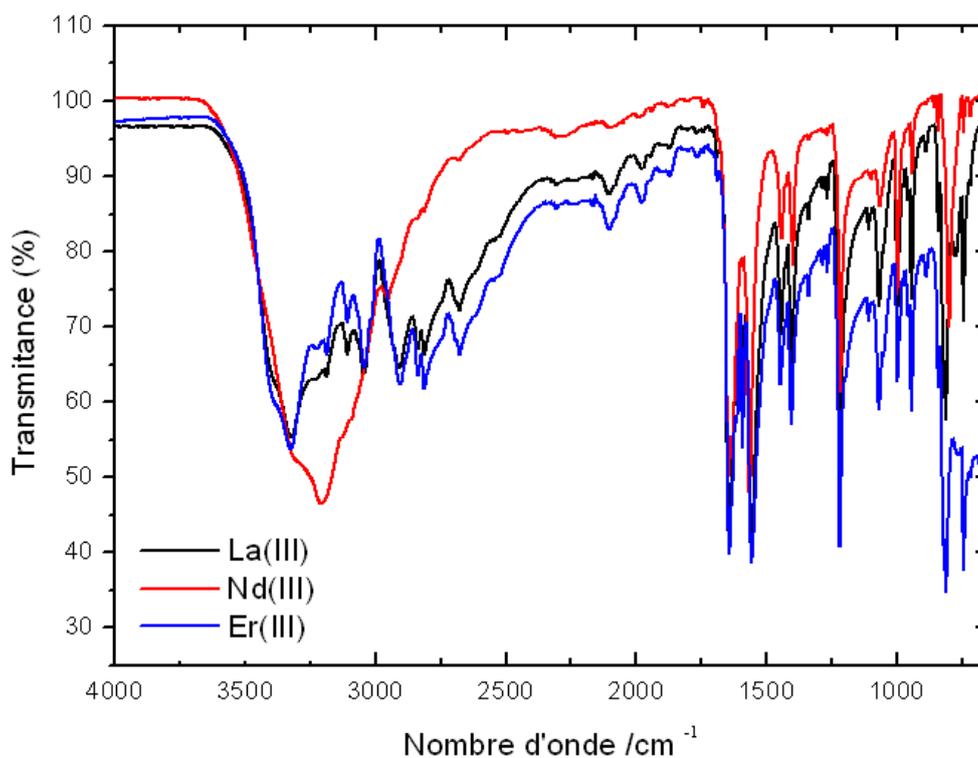


Figure 1 : Le spectre infra rouge des produits 1, 2, 3

I- Le complexe $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, \text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$

1. Etude cristallographique

1.1-Enregistrement des intensités :

Un cristal de $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, 4\text{Cl}, 3\text{H}_2\text{O}$ a été isolé d'après sa transparence et son aspect en lumière polarisée puis déposé à l'extrémité d'une plume en présence d'une huile de paraffine. L'étude a été effectuée à 253K. Une recherche aléatoire de pics de diffraction sur un diffractomètre automatique Xcalibur Oxford ($\lambda\text{K}\alpha_{\text{Mo}}=0,71073\text{\AA}$) a conduit à une maille

triclinique de paramètres $a = 9.6741 (4) \text{ \AA}$, $b = 12.6695 (7) \text{ \AA}$, $c = 14.3601 (7) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.354 (5)^\circ$, $\beta = 75.273 (4)^\circ$, $\gamma = 84.264 (4)^\circ$.

1.2- Résolution de la structure :

La structure a été résolue dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1(N°2). L'application des méthodes directes a permis de localiser les atomes de La et de Cl. Les positions des autres atomes ont alors été révélées suite à plusieurs cycles d'affinement et de séries de fourrier-différence successives. Le positionnement des atomes d'hydrogène des cations ($C_7H_{10}N_2$) a été calculé sur la base de contraintes géométriques (option HFIX). Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été attribués en appliquant des contraintes de distances O-H et H-H (option DFIX). L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97^[80] converge vers des facteurs de reliabilité ($R = 2.3\%$ et $R_w = 5.6\%$) avec une estimée de la variance de 1.11.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux 1, 2 et 3. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotopiques et anisotropies, les distances et les angles de liaisons sont donnés dans l'annexe IV. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3^[82] et Diamand^[83].

Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions des affinements du composé $[LaCl(H_2O)_8](C_7H_{10}N_2)_2, Cl_4, 3H_2O$

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	$[LaCl(H_2O)_8]^{2+}, 2(C_7H_{10}N_2)^+, 4Cl, 3H_2O$	$Z = 2$
	$M_r = 760.69$	$F_{000} = 772$
	Triclinique, P-1	$D_x = 1.597 \text{ Mg m}^{-3}$
	$a = 9.6741 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$b = 12.6695 (7) \text{ \AA}$	Paramètres de maille à partir de 22004 réflexions
	$c = 14.3601 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 3.0-28.3^\circ$
	$\alpha = 68.354 (5)^\circ$	$\mu = 1.82 \text{ mm}^{-1}$
	$\beta = 75.273 (4)^\circ$	$T = 253(2)K$
	$\gamma = 84.264 (4)^\circ$	Plaquettes, incolore
	$V = 1582.16 (15) \text{ \AA}^3$	$(0.43 \times 0.28 \times 0.08) \text{ mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Oxford Xcalibur Saphire1 CCD'	Correction d'absorption: Multi-Scan [ABSPACK in CrysAlis PRO (Agilent Technologies, 2010)] ^[107]
	Monochromateur : graphite	$T_{\min} = 0.548$; $T_{\max} = 0.864$
	33782 réflexions mesurées	$h = -12 \rightarrow 12$
	7144 réflexions indépendantes	$k = -16 \rightarrow 16$
	6518 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -18 \rightarrow 18$
	$R_{\text{int}} = 0.038$	ω scans

3-Les résultats des affinements :

Tableau 3	Affinement en F^2	320 paramètres
	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0257P)^2 + 0.4439P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.056$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
	$S = 1.11$	$\Delta\rho_{\max} = 0.76 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	7256 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -1.03 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

1.3- Description de la structure à 253K

La structure du composé 4-(diméthylamino)pyridiniumocta-aquachlorolanthanium(III) tétra-chloridetrihydrate, est constituée de trois entités cationiques à savoir : $2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ et $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, de quatre anions chlore libre et de trois molécules d'eau. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène (Figure 2).

^[107]Agilent Technologies (2010). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England.

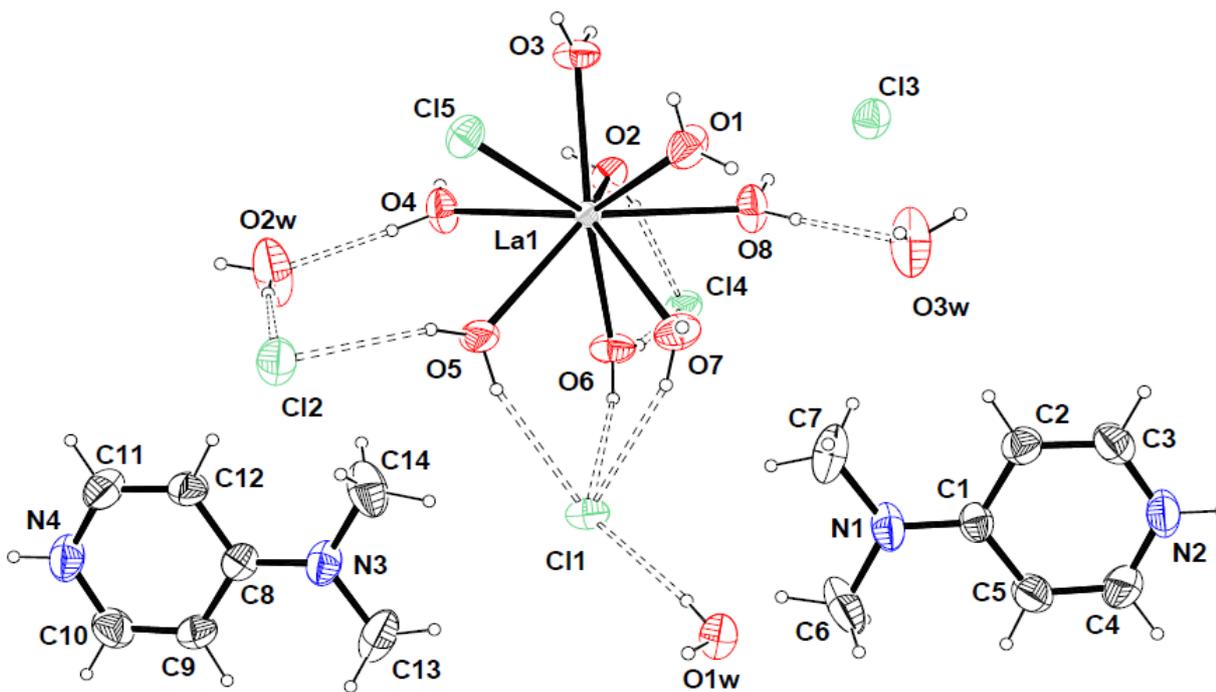


Figure 2 : L'unité asymétrique du composé $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+ \cdot 4\text{Cl}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La structure de $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ peut être décrite à partir de polyèdres $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ isolés orientés suivant la direction $[001]$ entre lesquels s'insèrent les cations organiques $2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$, les anions chlorure et les molécules d'eau libres. On distingue des files de polyèdres parallèles à l'axe c et situés à $b=1/2$. De même, on constate la présence de files d'entités organiques parallèles à c à $a=1/2$. Les espaces laissés entre ces files sont occupés par les molécules d'eau et les ions chlorures libres (Figure 3, 4 et 5).

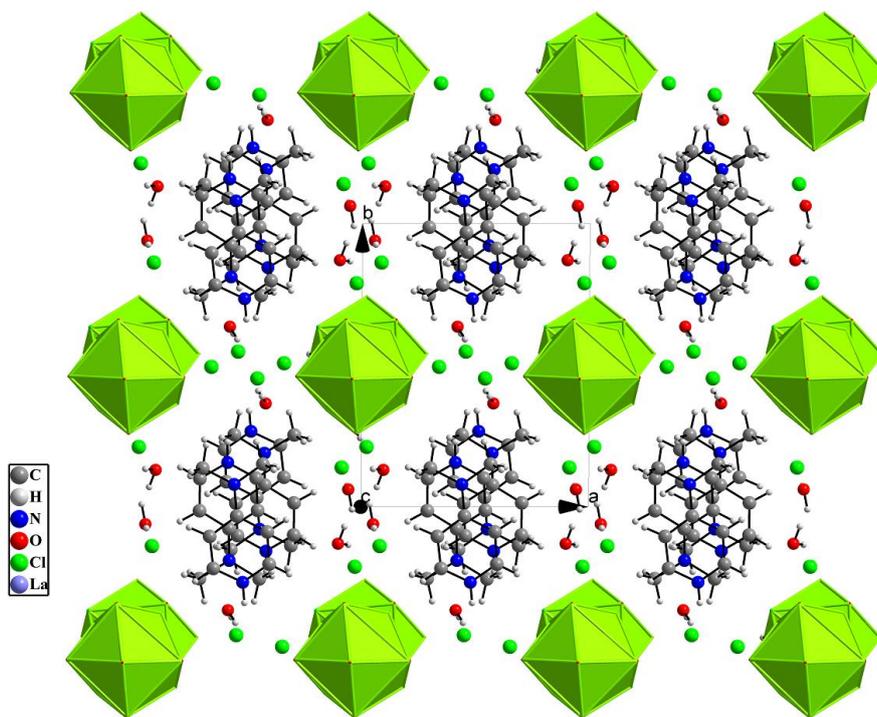


Figure 3 : Projection de la structure selon [001].

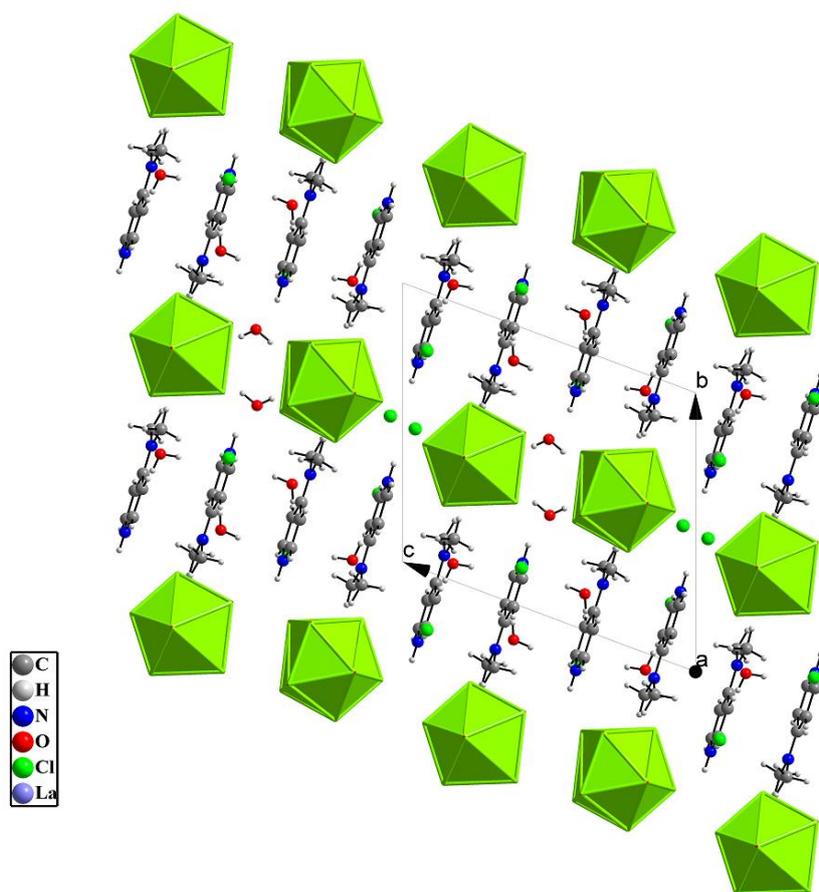


Figure 4 : Projection de la structure selon [100].

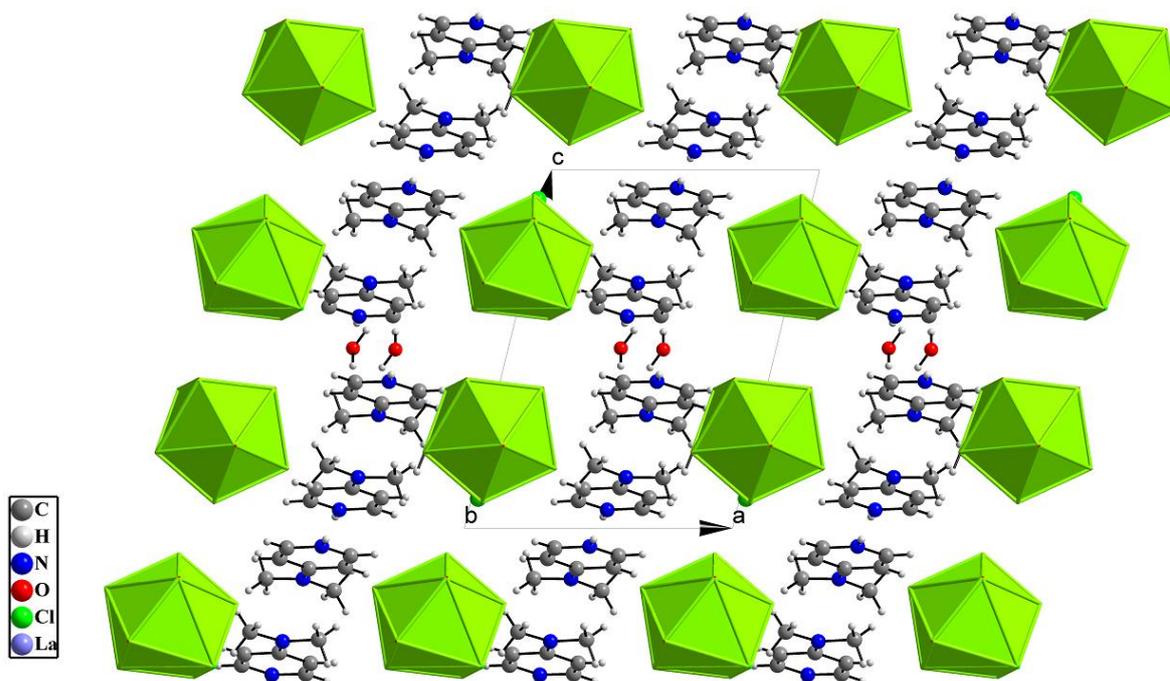


Figure 5 : Projection de la structure selon [010].

1.3.1- Entités cationiques

- Partie cationique organique : 4-(diméthylamino)pyridinium

La structure étudiée est formée de deux entités cationiques organiques cristallographiquement indépendantes, ces dernières sont monoprotonées sur les sites N(2) et N(4) de la pyridine. La figure 6 montre que les deux cations organiques s'enchaînent et s'alternent donnant naissance à des doubles chaînes cationiques qui se déploient le long de l'axe **c** à $\frac{1}{2}$ de **x**. L'application du centre d'inversion en (0 0 0) et ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) donne naissance à des doubles chaînes cationiques qui se développent le long de l'axe **c** à $y = 0$ et 1 (Figure 7).

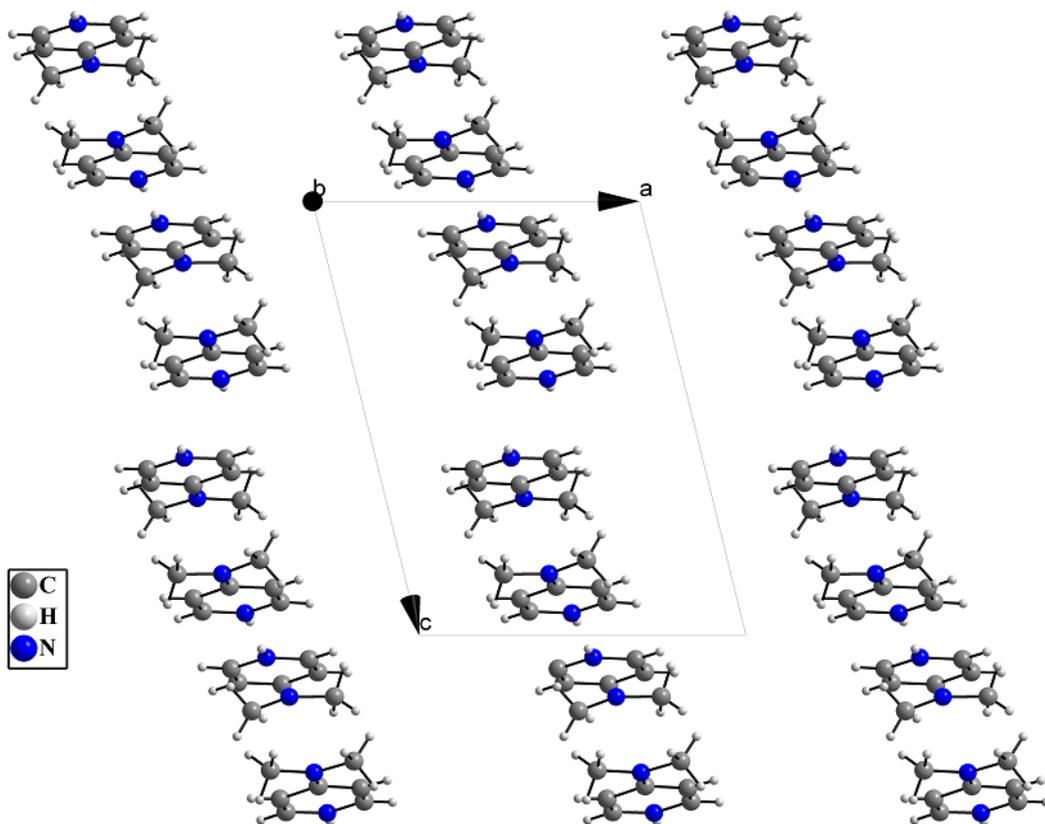


Figure 6: Enchaînement du 4-(diméthylamino)pyridinium selon [010].

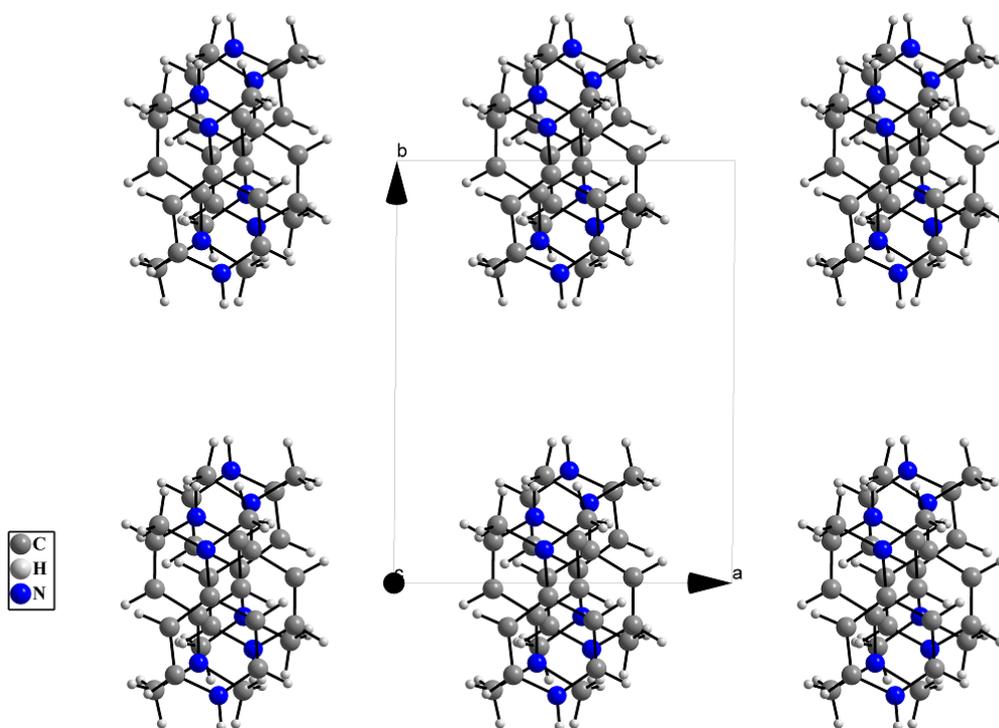


Figure 7: Enchaînement du 4-(diméthylamino)pyridinium selon [001].

-Partie cationique : $[LaCl(H_2O)_8]^{2+}$

L'atome de lanthane est environné par huit molécules d'eau avec des distances variant entre 2.510(1) et 2.588(2)Å, et un ion chlorure à 2.8829(6)Å (Tableau 4). Il possède un nombre de coordination égale à neuf et adopte ainsi une géométrie trigonale prismatique tricapé. (Figure 8).

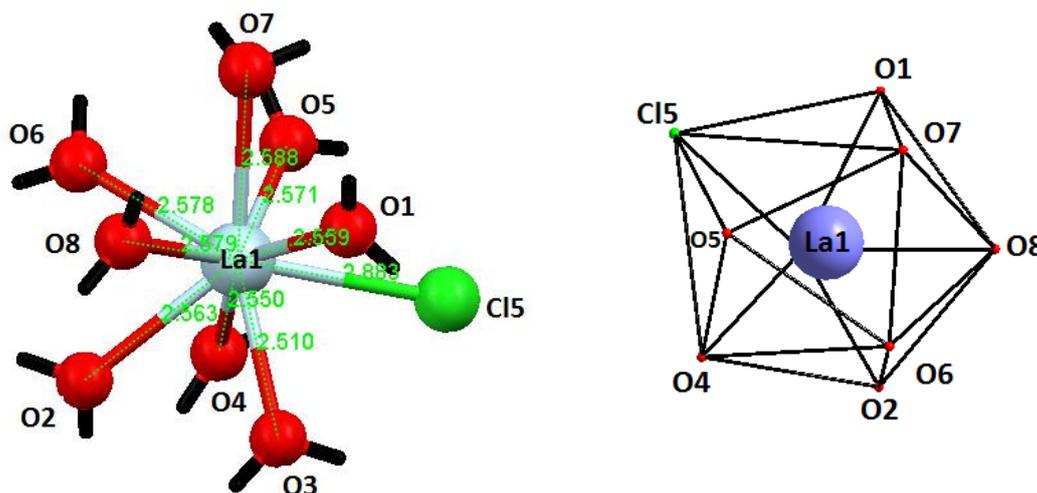


Figure 8 : Schéma représentant l'environnement 9 de l'atome de lanthane

Tableau 4 : Distances (Å) du centre métallique La^{3+} aux oxygène et au chlore dans le composé $[LaCl(H_2O)_8]^{2+}, 2(C_7H_{11}N_2)^+, 4Cl^-, 3H_2O$

La1—O1	2.559 (1)
La1—O2	2.563(2)
La1—O3	2.510(2)
La1—O4	2.550(1)
La1—O5	2.571(2)
La1—O6	2.578(1)
La1—O7	2.588(2)
La1—O8	2.579(2)
La1—Cl5	2.8829(6)

Les polyèdres se déploient en files parallèles à l'axe **c** à $\frac{1}{2}$ de **y** (Figure 9) et à $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ de **z** (Figures 10 et 11).

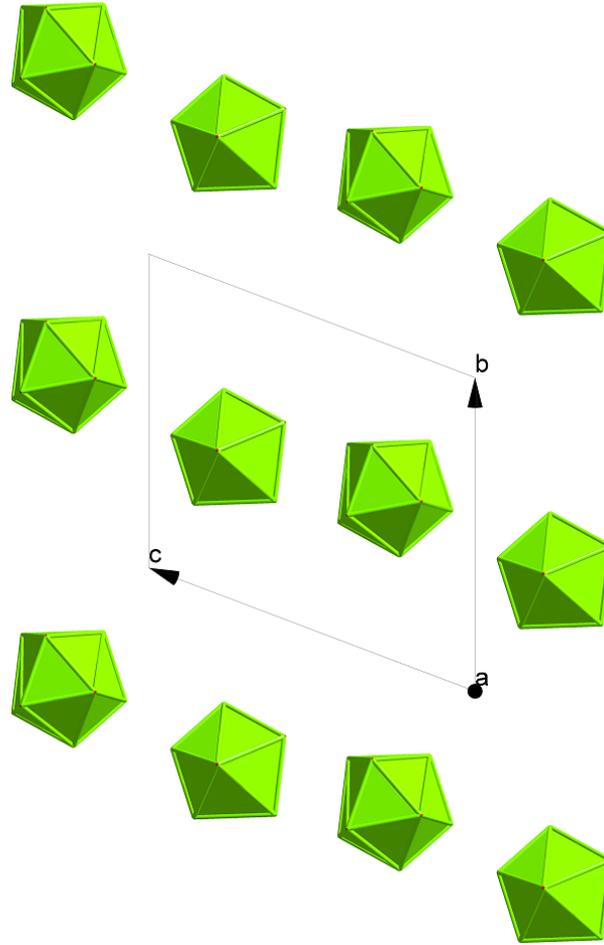


Figure 9: Enchaînement des polyèdres $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ selon le plan (b c)

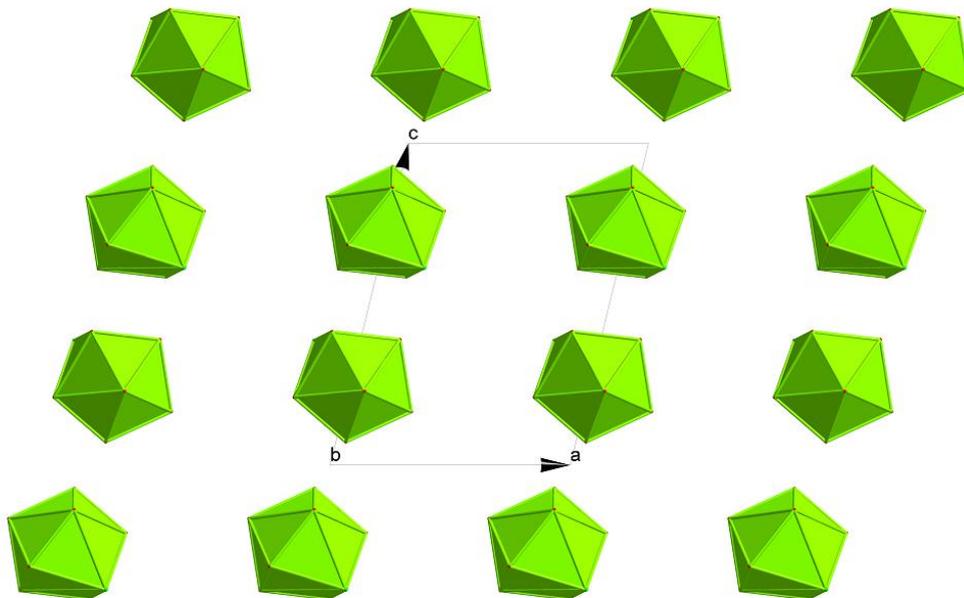


Figure 10: Enchaînement des polyèdres $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ selon le plan (a c)

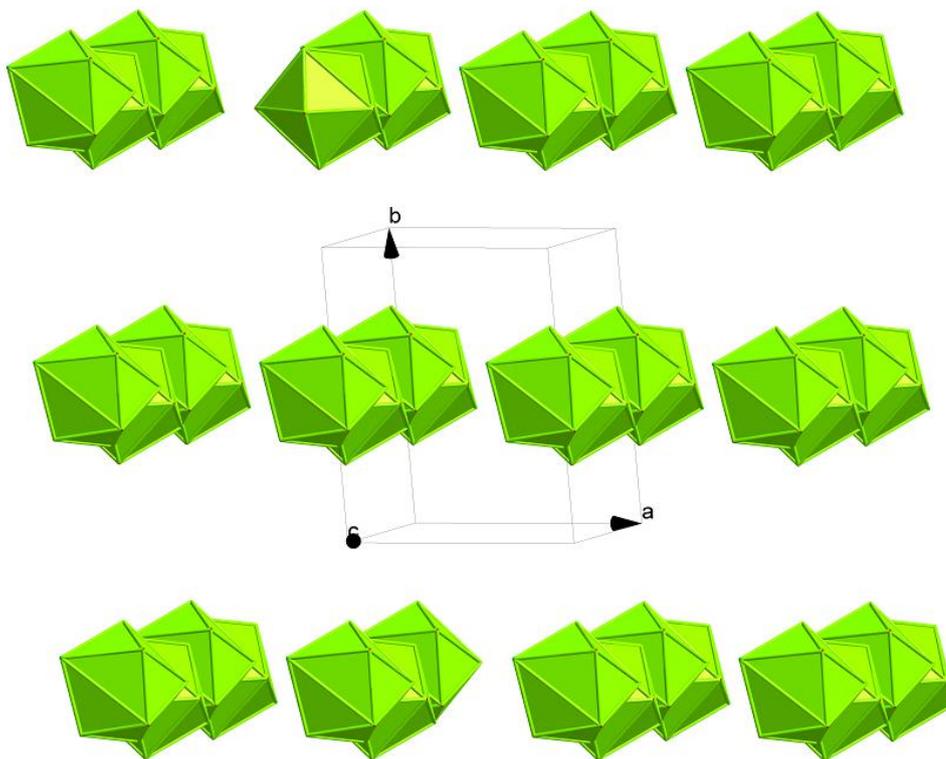


Figure 11: Vue en perspective des polyèdres

1.3.2-Molécules d'eau:

Le composé étudié est trihydraté, les molécules H₂O(1) et H₂O(3) se déploient en double chaîne le long de l'axe **b** à $z = \frac{1}{2}$, les molécules d'eau H₂O(2) se déploient en files le long de l'axe **b** à $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ (Figure 12).

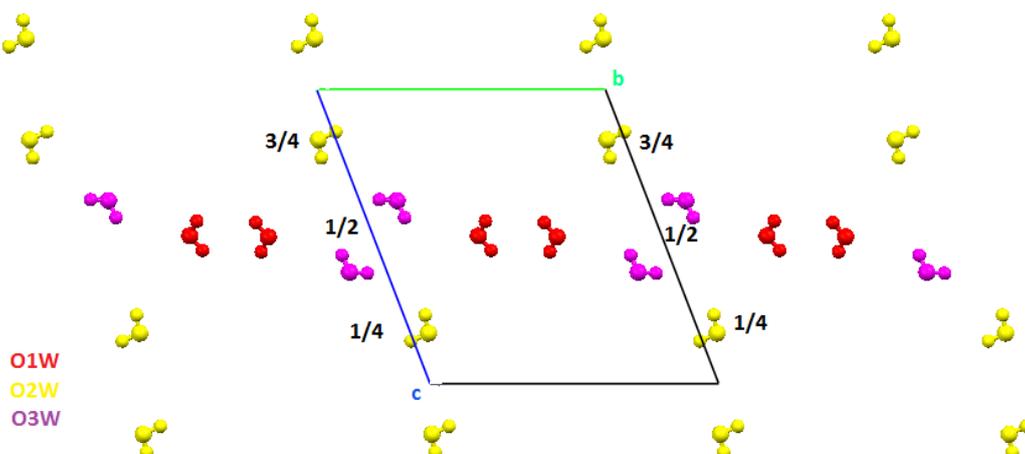


Figure 12: Enchaînement des molécules d'eau selon le plan (b c)

1.4- Etude des Liaisons hydrogène

Dans la structure du composé : 4-(diméthylamino)pyridiniumoctaqua-chlorolanthanium(III)tetra chloridetrihydrate, la cohésion entre les parties inorganiques et organiques est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène de type : N-H...Cl, O-H_{water}...Cl, N-H...O_{water}, O-H_{water}...O. La théorie de Bernstein ^[75], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique.

L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Liaisons hydrogène dans le complexe [LaCl(H₂O)₈]²⁺, 2(C₇H₁₁N₂)⁺, 4Cl⁻, 3H₂O générés par PLATON^[78]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H2A...O1W ⁱ	0.86	2.24	2.909 (3)	134
N2—H2A...Cl5 ⁱⁱ	0.86	2.71	3.314 (2)	129
N4—H4A...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.86	2.51	3.213 (2)	140
N4—H4A...Cl4 ^{iv}	0.86	2.77	3.417 (2)	133
O1W—H21W...Cl1	0.85	2.31	3.1538 (18)	173
O1W—H11W...Cl1 ^v	0.85	2.29	3.1314 (18)	175
O2W—H12W...Cl3 ⁱⁱⁱ	0.85	2.38	3.222 (2)	169
O2W—H22W...Cl2	0.85	2.37	3.213 (2)	172
O3W—H23W...Cl2 ^{vi}	0.85	2.34	3.193 (2)	176
O3W—H13W...Cl2 ^{vii}	0.85	2.51	3.293 (2)	153
O1—H11...Cl2 ^{vi}	0.79	2.46	3.2316(18)	165
O1—H12...O1W ^{viii}	0.78	2.01	2.784 (2)	167
O8—H81...O3W	0.85	1.94	2.786 (3)	172
O8—H82...Cl3	0.84	2.48	3.2712(17)	156
O3—H31...Cl4 ^{ix}	0.84	2.34	3.1472 (16)	160
O3—H32...Cl1 ^{viii}	0.84	2.36	3.1413 (15)	157
O2—H22...Cl4	0.85	2.27	3.1023(15)	168
O2—H21...Cl3 ^{ix}	0.85	2.32	3.1537 (17)	166
O6—H61...Cl4	0.84	2.35	3.1708 (16)	164
O6—H62...Cl1	0.85	2.32	3.1248 (16)	158
O4—H41...Cl3 ^{ix}	0.84	2.31	3.1459 (16)	173
O4—H42...O2W	0.85	1.95	2.791 (3)	178
O5—H51...Cl1	0.84	2.38	3.1707 (17)	158
O5—H52...Cl2	0.85	2.43	3.2409 (17)	160
O7—H71...Cl5 ^{vi}	0.84	2.46	3.1401(16)	139
O7—H72...Cl1	0.84	2.41	3.2286 (17)	162

Codes de symétries :

(i) -x+1, -y+2, -z+1; (ii) x-1, y+1, z; (iii) x, y-1, z; (iv) -x+1, -y, -z+2; (v) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) -x+2, -y+1, -z+1; (vii) x, y+1, z; (viii) x+1, y, z; (ix) -x+2, -y+1, -z+2.

Le composé est très riche en liaisons O-H_{water}...Cl, suite à l'existence de huit molécules d'eau liées directement au métal et trois molécules d'eau comme solvant. Les atomes de chlore jouent le rôle d'intermédiaires, elles sont engagées dans des interactions intermoléculaires comme

accepteurs. La combinaison de ces liaisons faibles donne naissance à des cycles $R_2^2(8)$, $R_4^2(8)$, $R_5^2(10)$, $R_4^2(12)$, $R_6^2(12)$ et $R_8^4(16)$ assurant la jonction entre les entités cationiques et les anions chlorure suivant les axes cristallographiques (Figure 13a,13b).

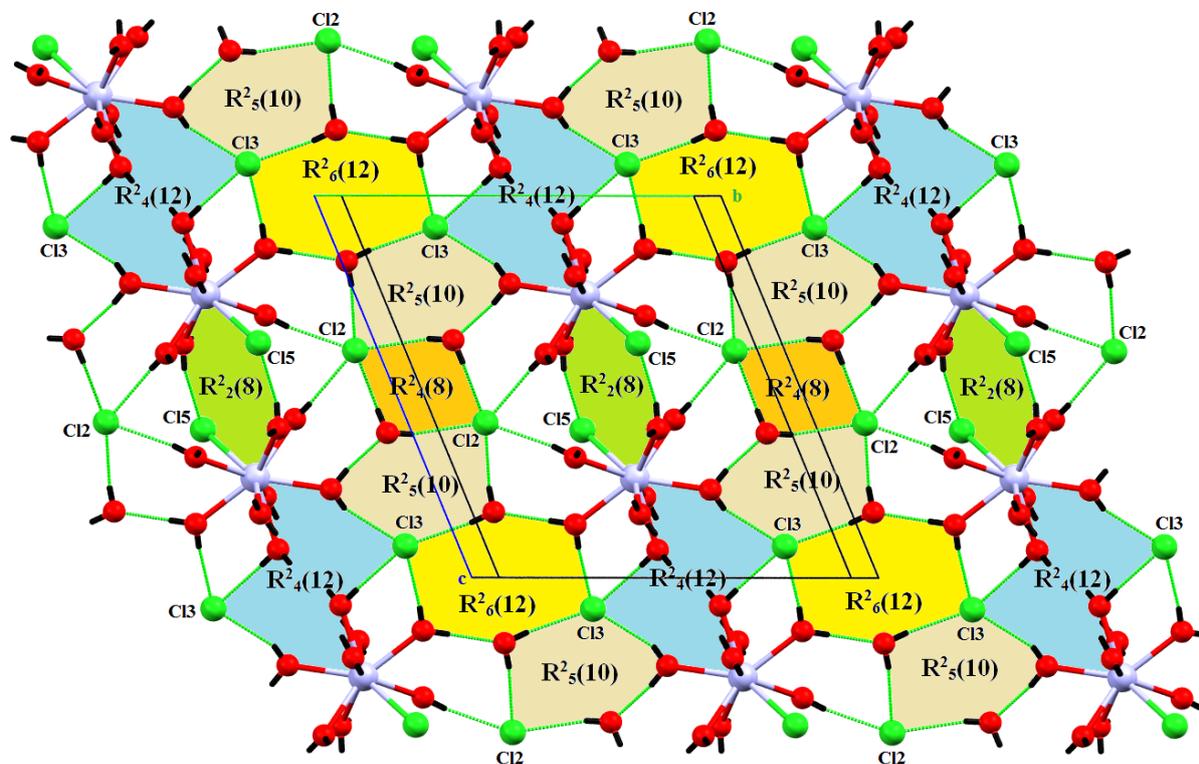


Figure 13a: Réseau des liaisons hydrogène de types O-H_{water}...Cl et O-H_{water}...O selon le plan (b c). Les atomes du cation organique ne sont pas représentés.

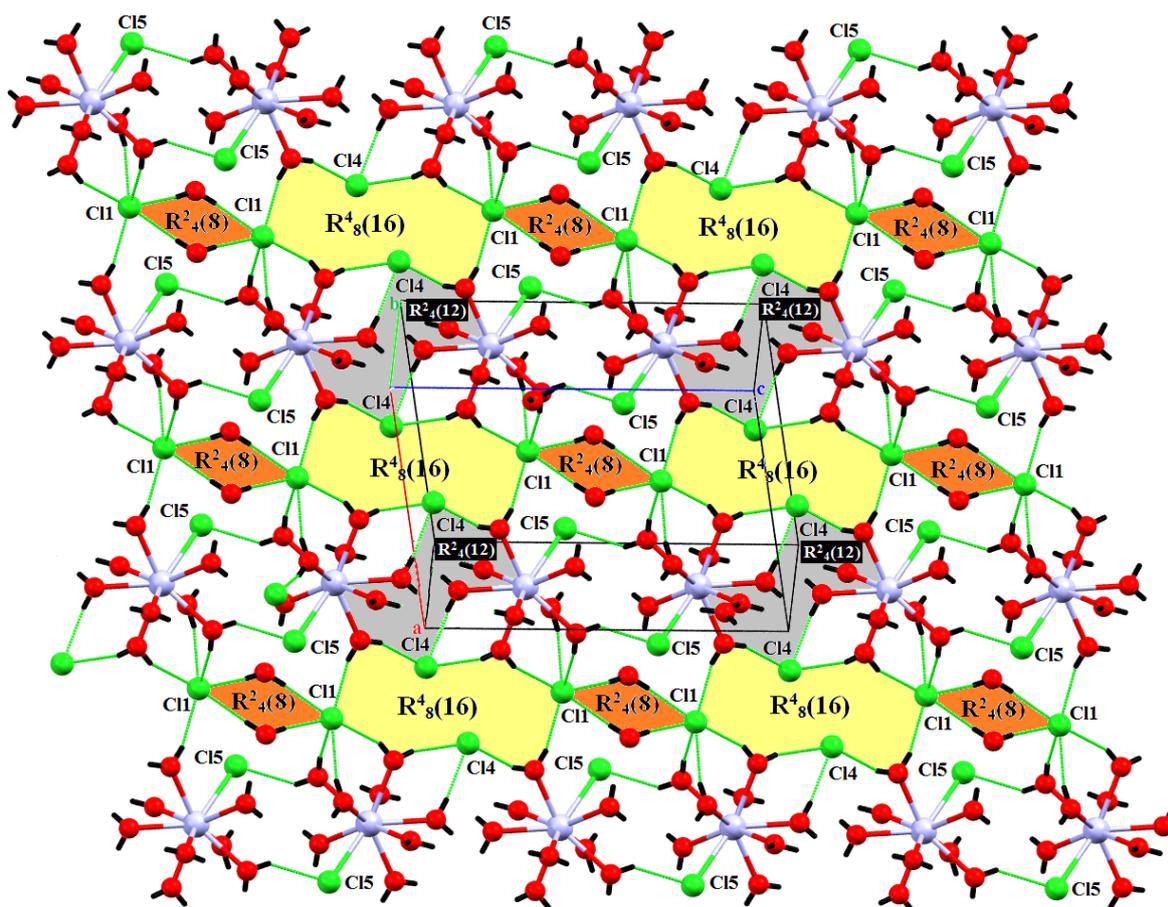


Figure 13b: Réseau des liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl selon le plan (a c) en légère perspective. Les atomes du cation organique ne sont pas représentés.

La structure étudiée établit quatre liaisons hydrogène de type N-H ...Cl, la liaison notée N4-H4A...Cl4ⁱⁱⁱ, forme un cycle de deux liaisons identiques, suite à l'existence d'un centre d'inversion qui se déploie le long des axes **c** à $y = 1/2$. On obtient un motif $\mathbf{R}^2_2(\mathbf{4})$, qui contient un total de 4 atomes, dont deux donneurs et deux accepteurs. On distingue également des chaînes finies $\mathbf{D}_1^1(\mathbf{3})$ le long de l'axe **b**. Ces dernières sont établies par les liaisons N2-H2A...Cl5ⁱⁱ (Figure 14).

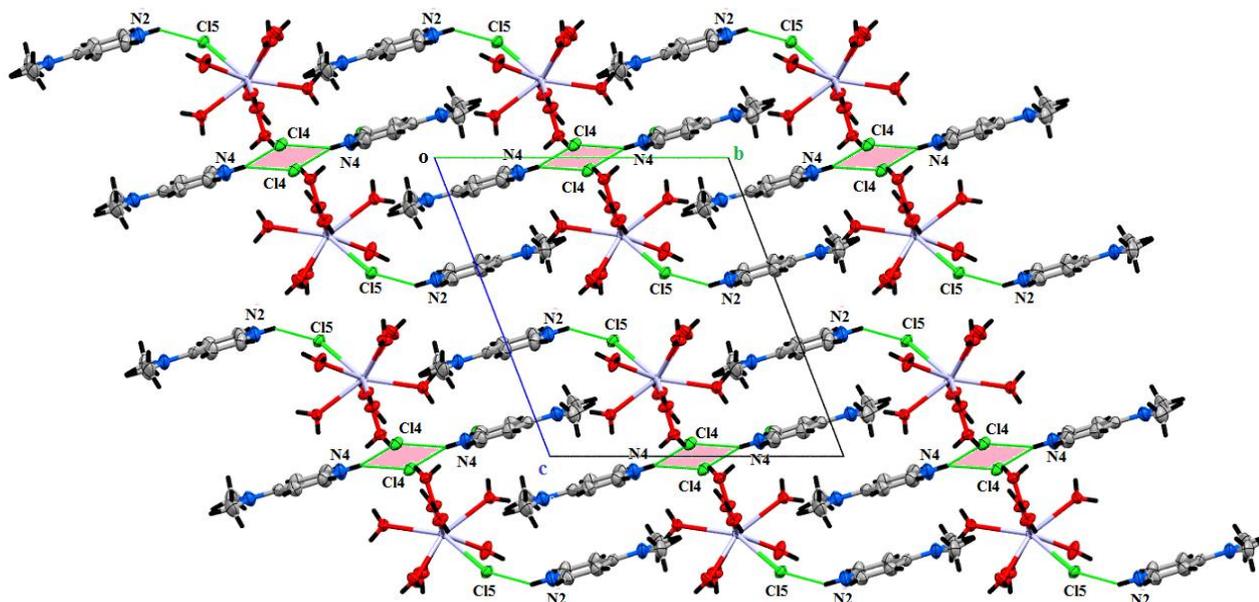


Figure 14: Liaisons hydrogène de type N-H...Cl.

2. Décomposition thermique du $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$, 4Cl^- , $3\text{H}_2\text{O}$

L'étude thermique du composé 4-(diméthylamino)pyridiniumoctaaquachlorolanthanium(III)tétrachloridetrihydrate a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermobalance « SETARM 92-16.18 » sous atmosphère d'azote entre la température de 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹.

Le phénomène de déshydratation qui se manifeste dès l'ambiante se déroule en deux étapes. La première déshydratation commence à 30°C et se termine à 130°C. La perte de masse observée est de 24.407%. Une seconde déshydratation se produit entre 130°C et 185°C avec une perte de masse de 1.772%. La perte totale de masse lors de ces deux processus de déshydratation (26.179%) est en bon accord avec la valeur théorique (26.02%). La courbe ATD coïncide exactement avec les pertes de masse observés et présente une première réaction endothermique à 100°C et une deuxième à 150°C. Entre 185°C et 370°C, la courbe ATG met en évidence une perte de masse d'environ 25.62%, associé un pic endothermique à 300° sur la courbe ATD. Enfin et à partir de 350°C, on observe un dernier phénomène de deux pertes de masse successives de 11.001% et 12.622%. Ce phénomène est lié d'après la courbe ATD correspondante à deux réactions exothermiques à 460°C et à 630°. Les différentes combinaisons possibles ne permettent pas d'expliquer ces deux dernières pertes de masse expérimentales (Figure 15).

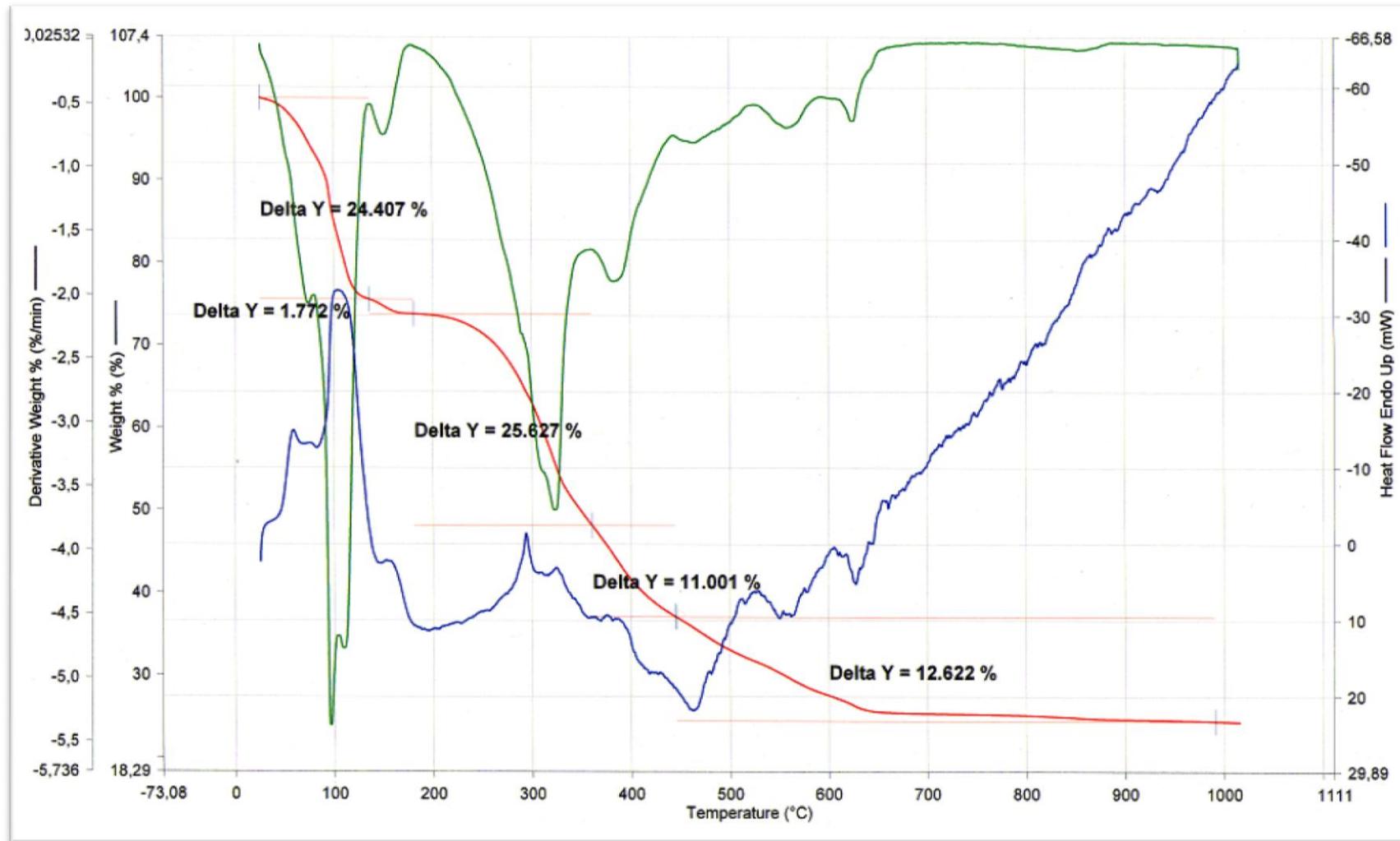


Figure 15: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}, 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, 3\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II- Le complexe $[Er(H_2O)_8](C_7H_{10}N_2), 4Cl, H_2O$

1. Etude cristallographique

1.1-Enregistrement des intensités :

Les monocristaux du produit ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Xcalibur Oxford ($\lambda K\alpha_{Mo}=0,71073\text{Å}$). La recherche aléatoire de pics de diffraction sur monocristal conduit à une maille triclinique: $a = 7.8775 (3) \text{Å}$, $b = 9.3601 (4) \text{Å}$, $c = 15.2593 (6) \text{Å}$, $\alpha = 105.831 (3)^\circ$, $\beta = 101.498 (3)^\circ$, $\gamma = 90.919 (3)^\circ$.

1.2- Résolution de la structure :

La structure a été résolue dans un premier temps par le programme Sir92^[79] puis affinée par le programme SHLEXL 97^[80] ($R = 1.5\%$ et $R_w = 3.8\%$) dans le groupe d'espace P-1(N°2). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles interatomiques sont donnés dans l'annexe VI.

Les facteurs de déplacement atomique de tous les atomes ont été affinés selon un modèle anisotropique hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques isotopiques.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3^[82], Diamand^[83] et Mercury^[84].

Données Cristallographiques, conditions d'enregistrements et conditions des affinements du composé $[Er(H_2O)_8]^{3+}, (C_7H_{11}N_2)^+, 4Cl^-, H_2O$

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	$[Er(H_2O)_8]^{3+}, (C_7H_{11}N_2)^+, 4Cl^-, H_2O$	$Z = 2$
	$M_r = 594.38$	$F_{000} = 586$
	Triclinique, $P\bar{1}$	$D_x = 1.866 \text{ Mg m}^{-3}$
	$a = 7.8775 (3) \text{Å}$	Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{Å}$)
	$b = 9.3601 (4) \text{Å}$	Paramètres de maille à partir de 17643 réflexions

$c = 15.2593 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.8\text{-}28.5^\circ$
$\alpha = 105.831 (3)^\circ$	$\mu = 1.82 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 101.498 (3)^\circ$	$T = 253(2) \text{ K}$
$\gamma = 90.919 (3)^\circ$	Plaquettes, rose
$V = 1057.77 (8) \text{ \AA}^3$	$(0.35 \times 0.17 \times 0.09) \text{ mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Oxford Xcalibur Saphire1CCD'	Correction d'absorption : Multi-Scan [ABSPACK in CrysAlis PRO (Agilent Technologies, 2010)] ^[107]
	Monochromateur : graphite	$T_{\min} = 0.415$; $T_{\max} = 0.666$
	21843 réflexions mesurées	$h = -9 \rightarrow 9$
	4315 réflexions indépendantes	$k = -11 \rightarrow 11$
	4110 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -19 \rightarrow 19$
	$R_{\text{int}} = 0.031$	ω scans

3-Les résultats des affinements :

Tableau 3	Affinement en F^2	210 paramètres
	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.015$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0184P)^2 + 0.1863P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.038$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.013$
	$S = 1.12$	$\Delta\rho_{\max} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$
	4315 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0.83 \text{ e \AA}^{-3}$

1.3- Description de la structure à 253K

La structure du composé : 4-(diméthylamino)pyridiniumoctaaquaerbium(III)tétrachlorure hydrate, est constituée de deux entités cationiques : organiques $(C_7H_{11}N_2)^+$ et minérale $[Er(H_2O)_8]^{3+}$, de quatre anions chlore libres et une molécule d'eau. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène (Figure 1).

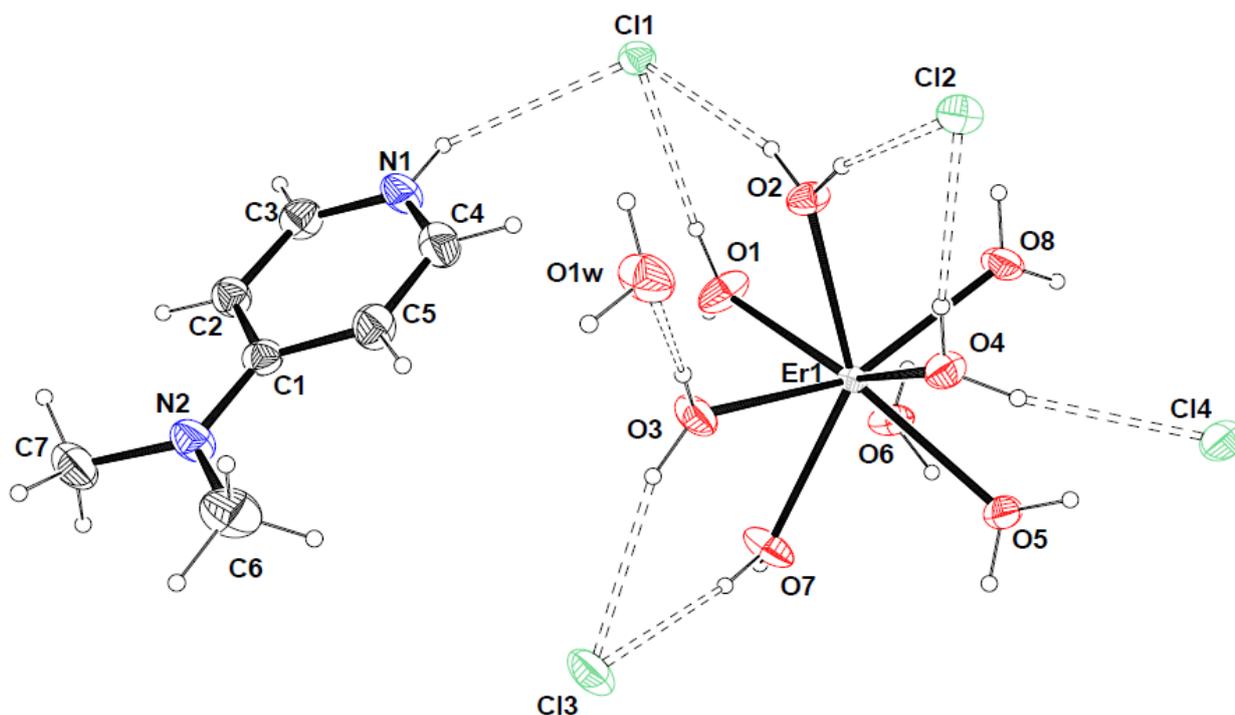


Figure 1 : L'unité asymétrique du composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

La structure étudiée est formée par une alternance de couches cationiques organiques et minérales. La charge positive des entités cationiques est équilibrée par les ions chlorure qui se trouvent en sandwich avec les molécules d'eau.

Les polyèdres se présentent sous forme de fils infinis parallèles à l'axe **a**. Ces fils se placent de part et d'autre de l'axe **a** de manière perpendiculaire en formant des doubles couches parallèles au plan (a b). Ces doubles couches sont à $c=0$ (Figure 2). Entre ces doubles couches de polyèdres (ErO_8) viennent s'insérer des couches organiques (parallèle à (a c)) à $c=1/2$. Les molécules d'eau et les chlorure libres occupent les espaces laissés libres entre les cations (Figure 3).

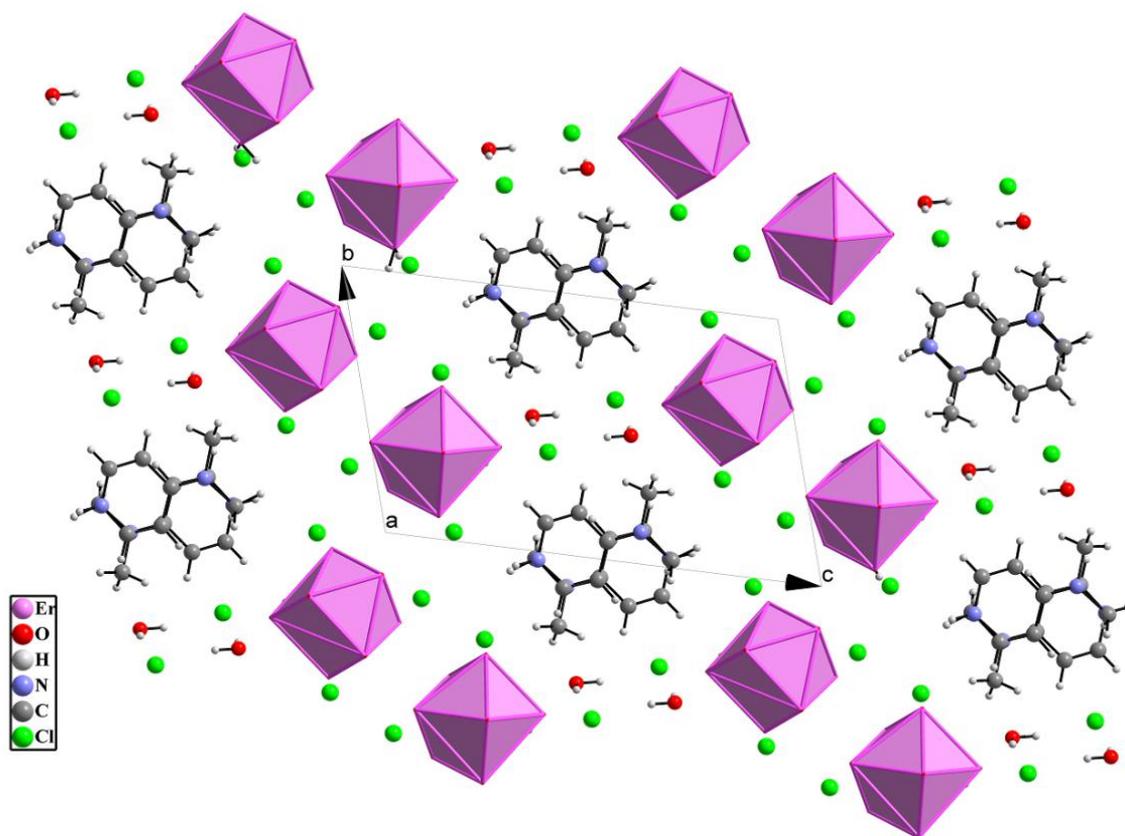


Figure 2 : Projection de la structure selon [100].

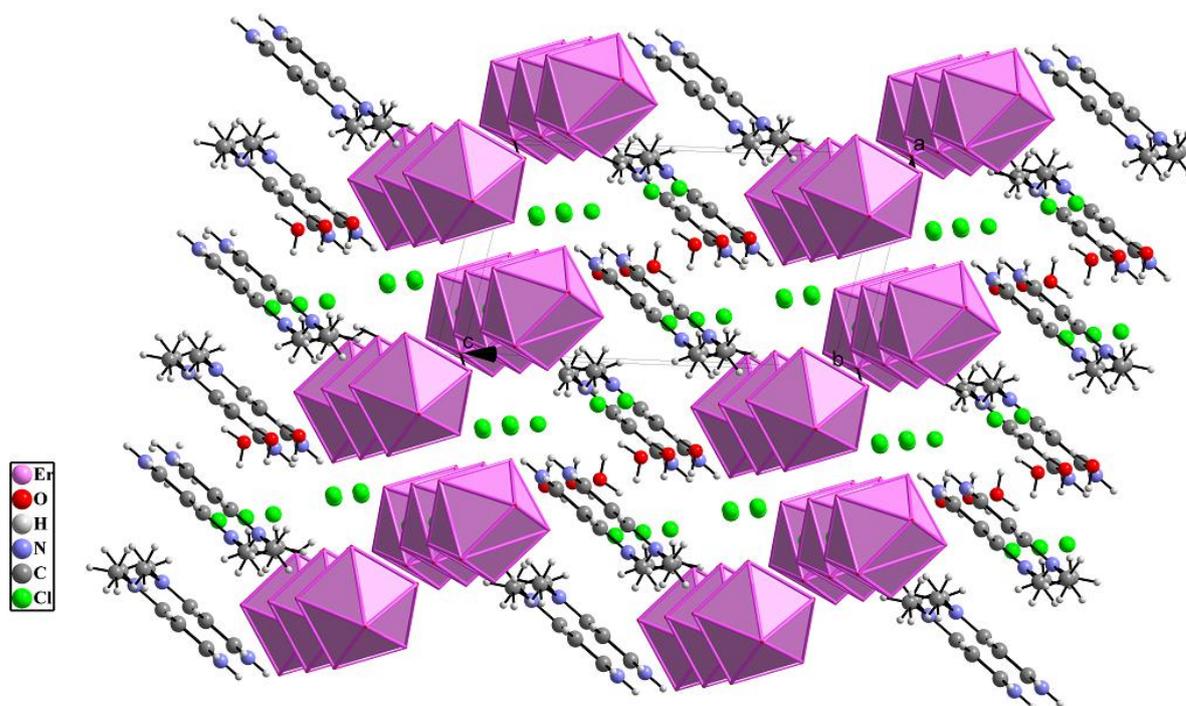


Figure 3 : Enchaînement de la structure selon le plan (a c).

1.3.1- Entités cationiques

- Partie cationique organique : 4-(diméthylamino)pyridinium

La structure étudiée est formée par une seule entité cationique organique monoprotinée en site N(1) de la pyridine. La figure 4 montre l'enchaînement des cations organiques suite à l'application du centre d'inversion à $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ce qui donne naissance à des doubles chaînes cationiques qui se développent le long de l'axe **a**.

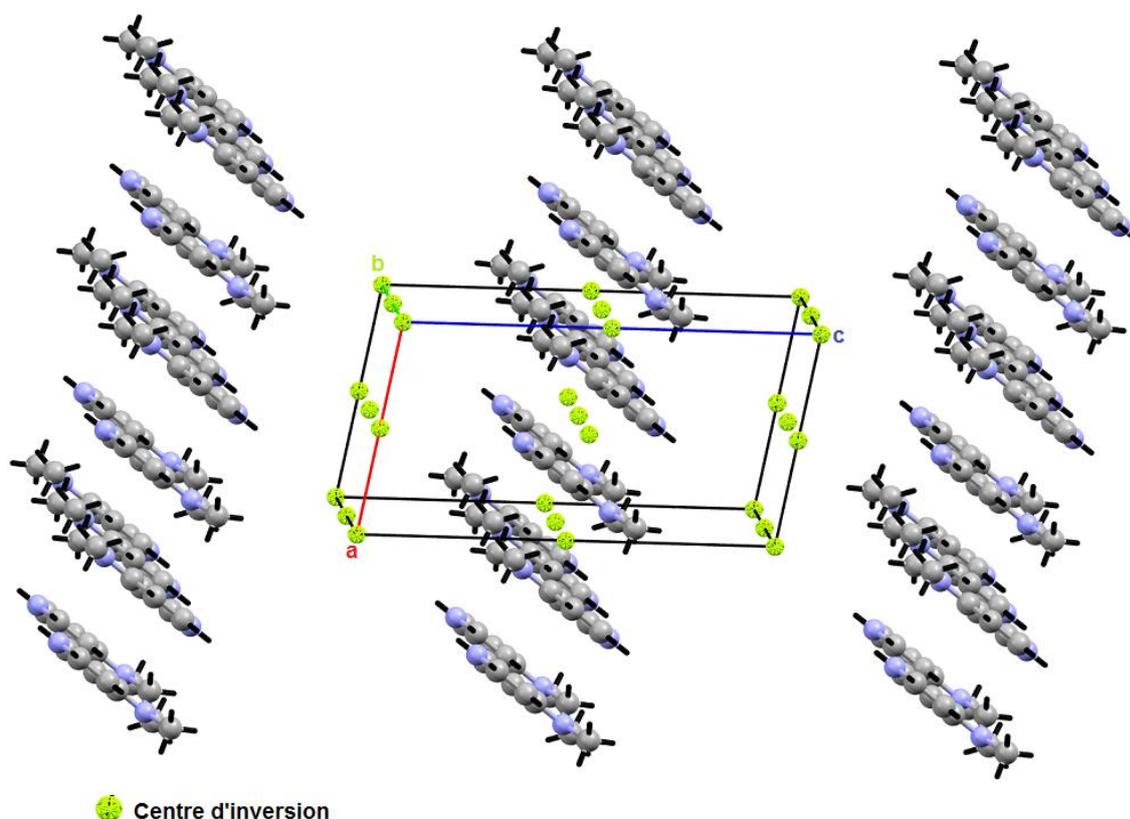


Figure 4: Enchaînement du 4-(diméthylamino)pyridinium selon [010]

-Partie cationique minérale : $[Er(H_2O)_8]^{3+}$

L'atome d'erbium est entouré par huit molécules d'eau avec des distances variant entre 2.299(2) et 2.381(1)Å (Tableau 4). Il possède un nombre de coordination égale à huit et adopte ainsi une géométrie dodécaédrique (Figure 5).

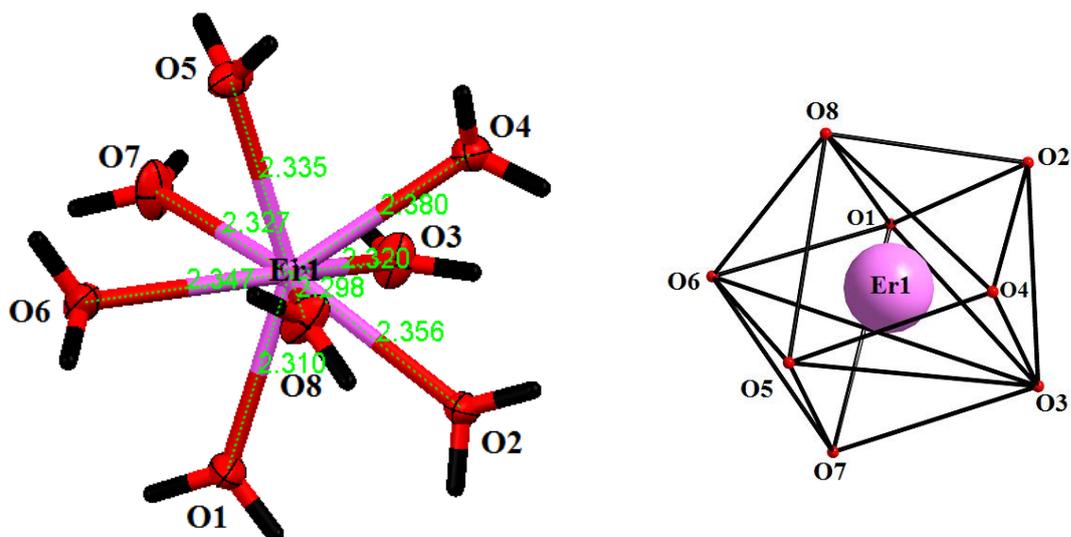


Figure 5: Schéma représentant la coordination 8 de l'atome de l'erbium

Les principales distances relatives à l'environnement du cation métallique sont reportées dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Distances (Å) du centre métallique Er^{3+} aux oxygènes qui l'entourent dans le composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

Er1—O1	2.310(2)
Er1—O2	2.356(2)
Er1—O3	2.319(2)
Er1—O4	2.381(1)
Er1—O5	2.336(2)
Er1—O6	2.346(2)
Er1—O7	2.326(2)
Er1—O8	2.299(2)

Les polyèdres se déploient en doubles couches parallèle au plan (a b). Ces doubles couches sont formées par des polyèdres isolés qui se déploient en files (parallèles à **a**) et qui s'agencent de part et d'autre du plan (a b) (Figure 6).

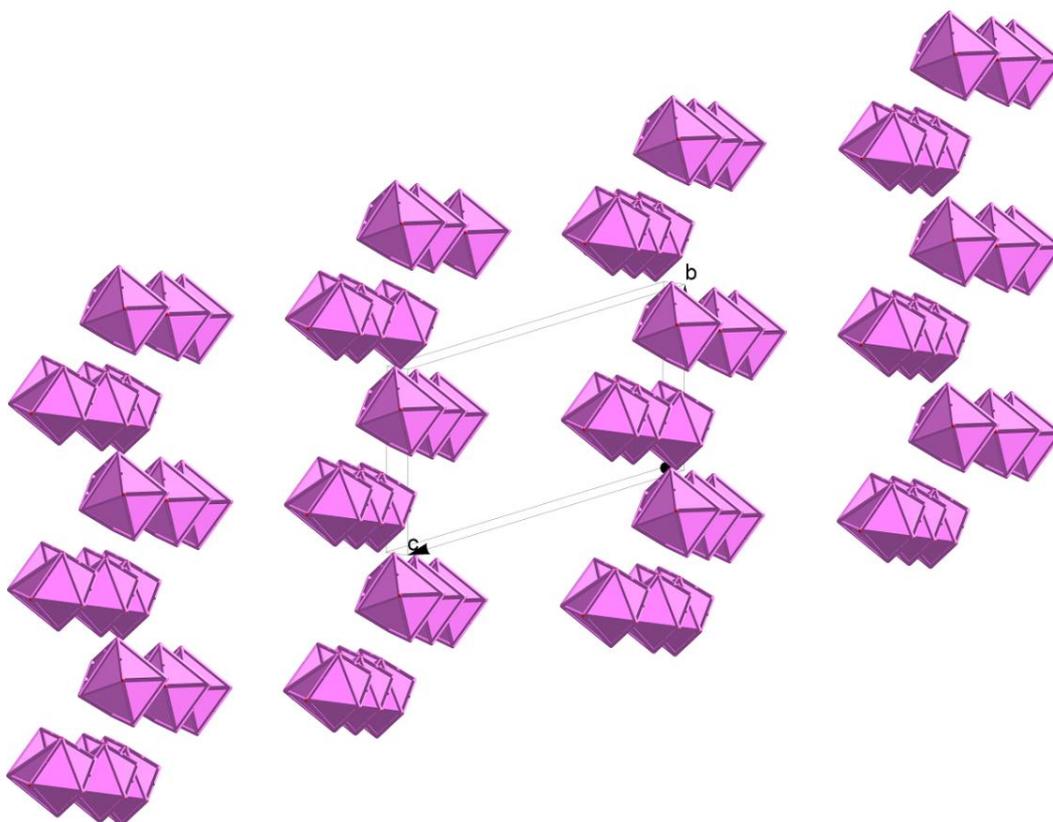


Figure 6: Enchaînement des polyèdres $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ selon le plan (b c)

1.3.2-Molécules d'eau et anions chlorure :

Le composé étudié est monohydraté, les molécules $\text{H}_2\text{O}(1)$ se déploient en double chaîne le long des axes **b** et à $x = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{1}{2}$. Les molécules d'eau sont en sandwichs entre les anions chlorure (Figure 7).

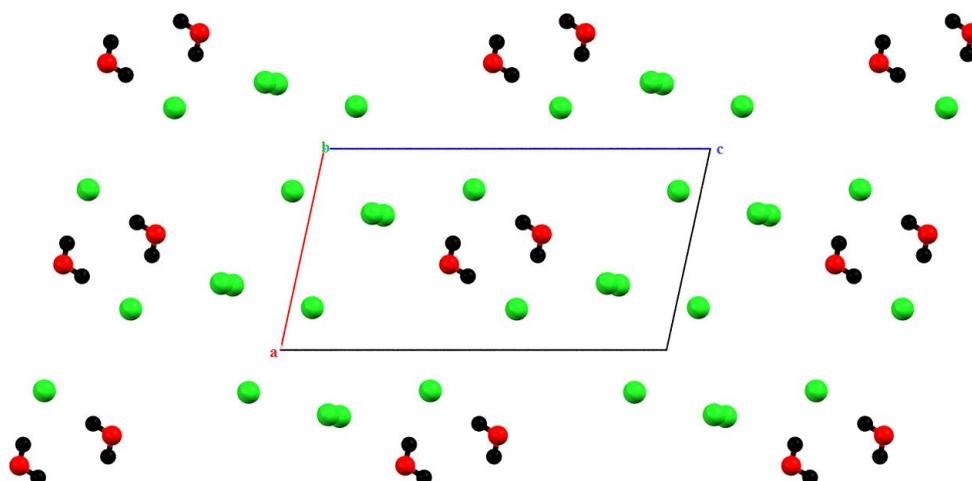


Figure 7: Enchaînement des molécules d'eau et des anions chlorure selon le plan (a c)

1.4- Etude des Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé: (4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquaerbium(III)tétrachlorure hydrate a mis en évidence la présence de liaisons hydrogène de type : O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, O-H_{water}...O. La théorie de Bernstein ^[75] nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique.

L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Les liaisons hydrogène dans le complexe [Er(H₂O)₈]³⁺,(C₇H₁₁N₂)⁺,4Cl⁻, H₂O générés par PLATON^[78]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H11...Cl4 ⁱ	0.85	2.29	3.1038(17)	160
O1—H12...Cl1	0.85	2.24	3.0861(17)	172
O2—H21...Cl1	0.85	2.25	3.0709 16)	164
O2—H22...Cl2	0.84	2.31	3.1372(16)	167
O3—H31...O1W	0.85	1.82	2.671 (2)	177
O3—H32...Cl3	0.84	2.37	3.1829 17)	162
O4—H41...Cl4	0.85	2.25	3.0925 16)	169
O4—H42...Cl2	0.85	2.23	3.0686 16)	168
O5—H51...Cl4	0.85	2.33	3.1468 16)	160
O5—H52...Cl2 ⁱⁱ	0.85	2.27	3.0819 16)	161
O6—H61...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.85	2.27	3.1163(16)	171
O6—H62...Cl1 ^{iv}	0.85	2.25	3.0859(16)	169
O7—H71...Cl3	0.84	2.19	3.0303 18)	173
O7—H72...Cl1 ⁱⁱ	0.85	2.30	3.1133(17)	159
O8—H81...Cl4 ^v	0.85	2.29	3.1378 16)	173
O8—H82...Cl2 ^v	0.85	2.31	3.1463 17)	166
N1—H1...Cl1	0.86	2.53	3.229 (2)	139
N1—H1...Cl2 ⁱ	0.86	2.87	3.485 (2)	130
O1W—H1W...Cl3 ^{vi}	0.85	2.44	3.269 (2)	165
O1W—H2W...Cl3 ^{vii}	0.85	2.25	3.0875(18)	171

Codes de symétries :

(i) $x, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y, -z$; (v) $-x+1, -y+1, -z$; (vi) $x-1, y, z$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

La structure [Er(H₂O)₈]³⁺,(C₇H₁₁N₂)⁺,4Cl⁻, H₂O présente neuf liaisons hydrogène de type O-H...Cl. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes finies, des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne). Les liaisons hydrogène de type O-H...Cl assurent d'une part la cohésion entre les dimères appartenant à deux couches différentes via la molécule d'eau O1w comme atome donneur et l'atome de chlore Cl3 comme accepteur formant des cycles **R₄²(8)** suite à l'existence d'un centre d'inversion au centre de la maille et

d'autre part renforce la jonction entre les entités cationiques dans la même couche via les atomes de chlore (Figure 8).

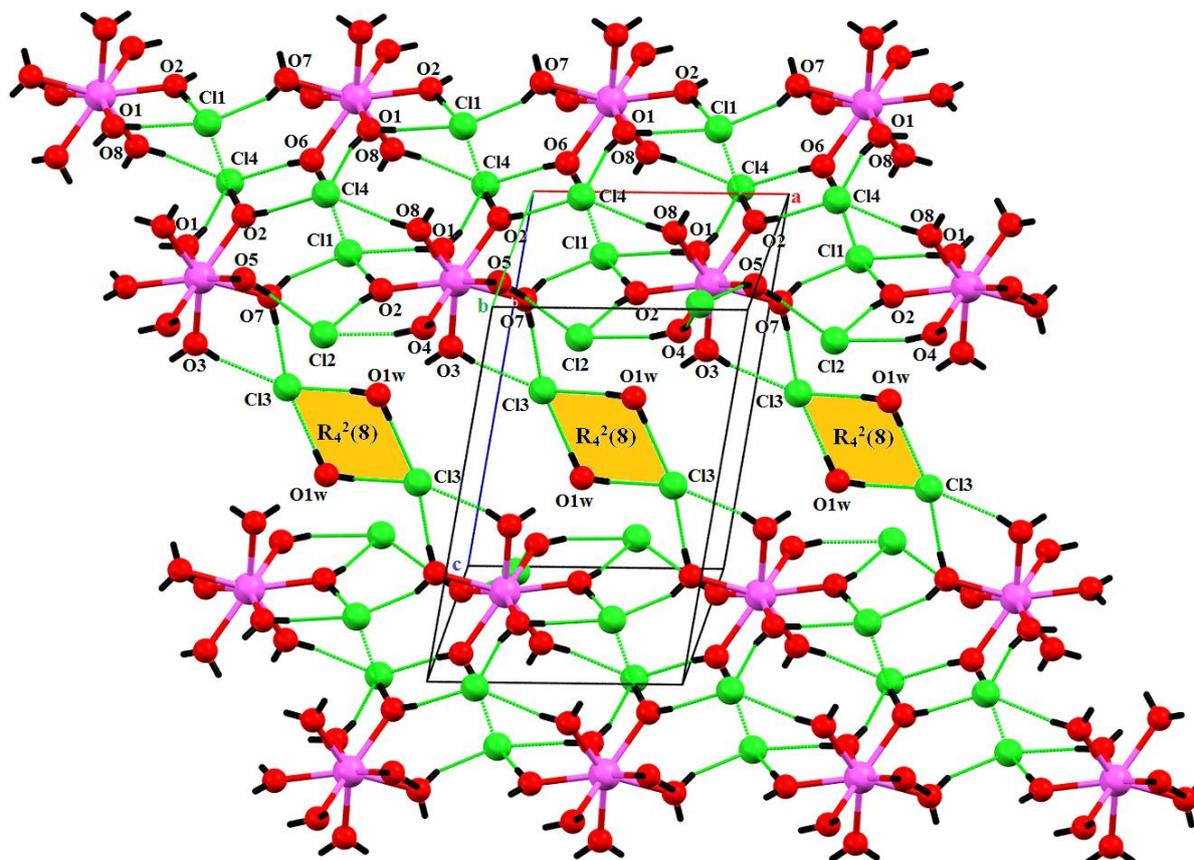


Figure 8: Liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl

La structure présente deux types de liaisons N-H...Cl qui contribuent à la jonction entre les entités organiques et minérales par l'intermédiaire de l'anion chlorure selon les axes cristallographiques **b** et **c**. L'association de ces liaisons hydrogène avec les liaisons O-H_{water}...Cl donne naissance à des chaînes de cycles notées $R_3^2(8)$. La liaison O-H...O_{water} assure la jonction entre les entités cationiques minérales via les anions chlorure dans la même couche selon l'axe **c** (Figure 9).

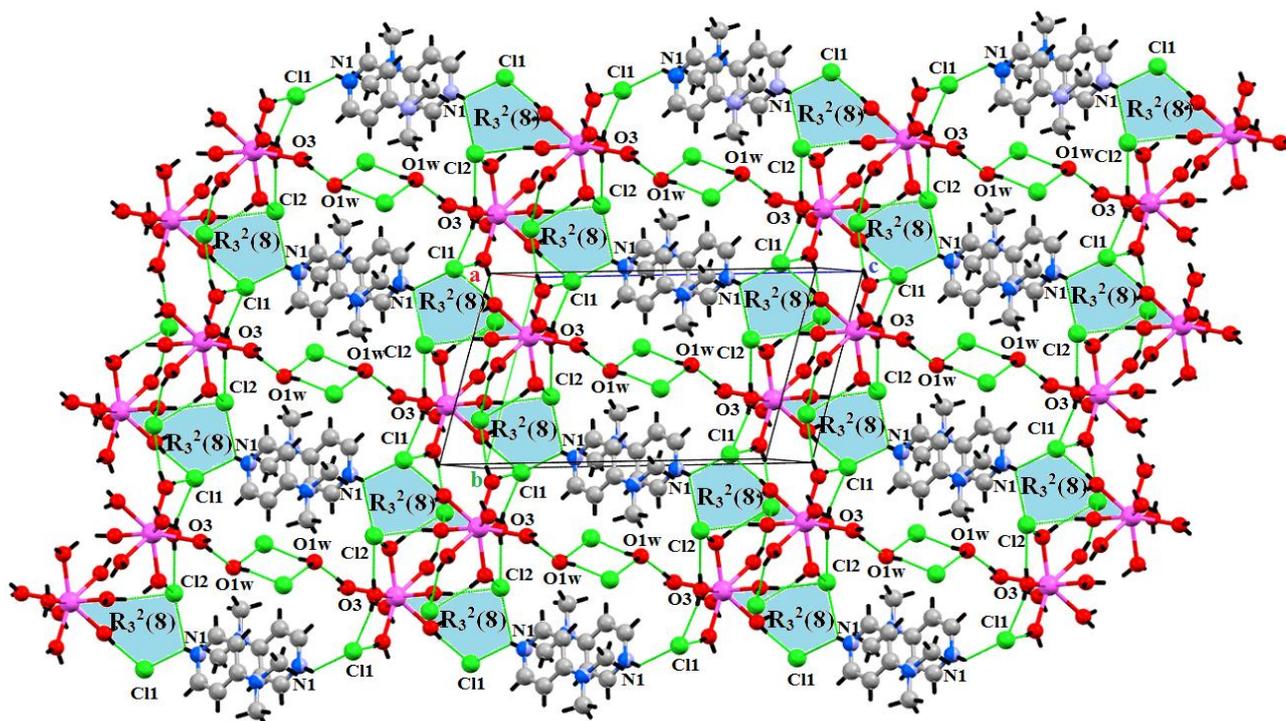


Figure 9: Liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl et O-H...O_{water}

2. Etude thermique du composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

L'étude thermique du composé 4-(diméthylamino)pyridiniumoctaaquaerbium(III) tetrachloride hydrate a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur un thermobalance «*SETARM 92-16.18*» sous atmosphère d'azote entre la température de 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹. La perte totale de la masse observée est de 71.83% correspond à une masse théorique de 71.92% en accord avec la composition déterminée à partir de la structure. Le phénomène de déshydratation se produit en trois étapes qui commencent respectivement à 26°C, 110°C et 210°C. La perte de masse totale des molécules d'eau observée est de 27%. Cette valeur est en accord avec le pourcentage massique théorique (27.25%). La courbe en analyse thermique différentielle (ATD) correspondante (Figure 10) met en évidence une première réaction endothermique aux environs de 80°C, traduisant le départ des molécules d'eau. Aux environs de 150°C, on observe sur les mêmes courbes un second pic endothermique lié au deuxième phénomène de perte de masse qui traduit toujours le départ des molécules d'eau. Entre 260°C et 600°C, la courbe ATG met en évidence une perte de masse totale d'environ 32.1%. Enfin et à partir de 600°C, on observe un dernier phénomène de perte de masse de 13.047%. Ce phénomène est lié d'après la courbe ATD correspondante à une réaction exothermique à 800°C.

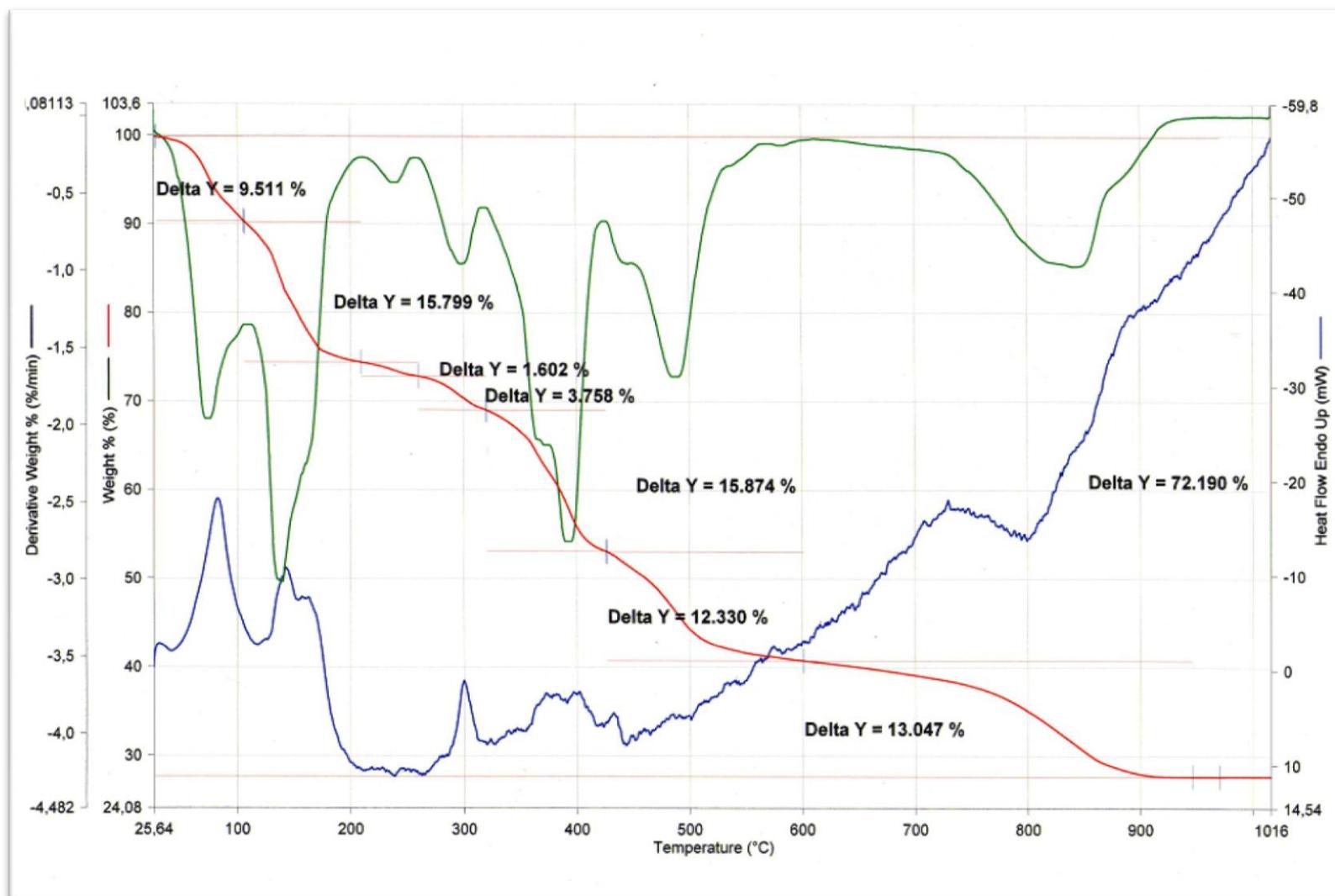


Figure 10: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. Comportement magnétique du composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

La variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 à 300K. Les données n'ont pas été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

La susceptibilité de ce composé est positive et inversement proportionnelle à la température. La courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température est une droite ne passant pas par l'origine et coupant l'axe des températures en θ (Figure 11b). La valeur de la pente de cette droite correspond à la constante de Curie ($1.333 \text{ }^\circ\text{K}\cdot\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$). En présence d'interactions entre spins et contribution orbitale, le composé voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie Weiss : $\chi = \frac{C}{T-\theta}$.

Les valeurs correspondantes de la constante de Curie et la température de Weiss sont rassemblées dans le tableau 6. Les valeurs de moment effectif expérimentale données par la formule $\mu_{eff} = \sqrt{8C}$ sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques données par la formule $\mu_j = g\sqrt{j(j+1)}$

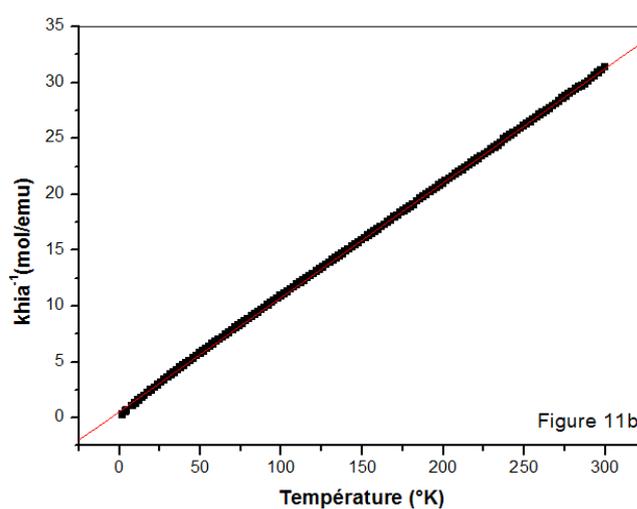
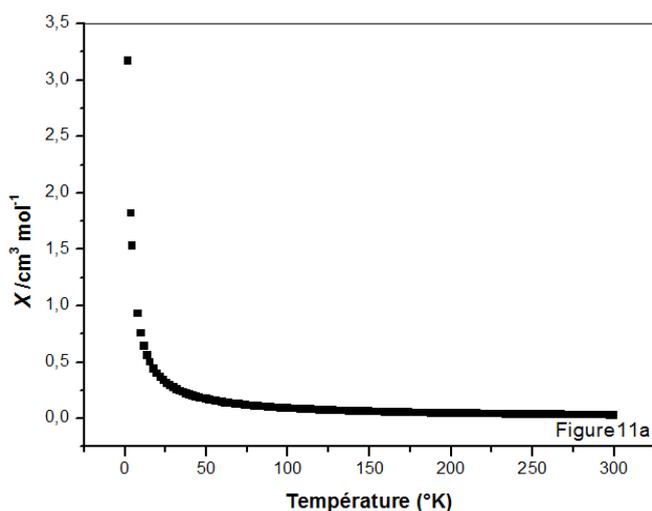


Figure 11a : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Figure 11b : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température répondant à la loi de Curie Weiss dans le composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 6 : Données magnétiques du composé $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$.

	$C(\text{K}.\text{emu}.\text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$ (Exp)	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$ (calc)	$\theta(^{\circ}\text{K})$	Etat spectroscopique
Er^{3+}	1.333	8.846	9.59	-22.27	$^4I_{15/2}$

III- Le complexe $[Nd_2Cl_4(H_2O)_{10}], (C_7H_{11}N_2)_4, Cl_6, 2H_2O$

1. Etude cristallographique

1.1-Enregistrement des intensités :

Le complexe $[Nd_2Cl_4(H_2O)_{10}], (C_7H_{11}N_2)_4, Cl_6, 2H_2O$ cristallise dans le système triclinique avec les paramètres suivants : $a = 9.5172 (4) \text{ \AA}$, $b = 10.7739 (5) \text{ \AA}$, $c = 11.9976 (5) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.855 (4)^\circ$, $\beta = 69.780 (4)^\circ$, $\gamma = 85.075 (4)^\circ$. L'étude a été menée sur un diffractomètre automatique Xcalibur Oxford muni d'une anticathode de Molybdène ($\lambda K\alpha_{Mo} = 0,71073 \text{ \AA}$).

1.2- Résolution de la structure :

La structure a été résolue dans un premier temps par le programme Sir92^[79] puis affinée par le programme SHELXL^[80] ($R = 2.3\%$ et $R_w = 5.6\%$) dans le groupe d'espace P-1(N°2). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances et les angles interatomiques sont donnés dans l'annexe VI. Les facteurs de déplacement atomiques de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotrope hormis pour les atomes d'hydrogène. Ces dernières ont été localisées en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques isotopiques. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3^[82], Diamand^[83] et Mercury^[84].

Données Cristallographiques, conditions d'enregistrements et conditions des affinements du composé $[Nd_2Cl_4(H_2O)_{10}], (C_7H_{11}N_2)_4, Cl_6, 2H_2O$

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	$[Nd (H_2O)_5Cl_2]^+, 2(C_7H_{11}N_2)^+, 3Cl \cdot H_2O$	$Z = 1$
	$M_r = 1205.27$	$F_{000} = 600$
	Triclinique, $P\bar{1}$	$D_x = 1.796 \text{ Mg m}^{-3}$
	$a = 9.5172 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
	$b = 10.7739 (5) \text{ \AA}$	Paramètres de maille à partir de 15563 réflexions
	$c = 11.9976 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 3.0-28.5^\circ$
	$\alpha = 74.855 (4)^\circ$	$\mu = 2.90 \text{ mm}^{-1}$
	$\beta = 69.780 (4)^\circ$	$T = 253(2) \text{ K}$

$\gamma = 85.075 (4)^\circ$	Plaquettes, violet
$V = 1114.28 (8) \text{ \AA}^3$	$(0.36 \times 0.22 \times 0.16) \text{ mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Oxford Xcalibur, Saphire1CCD'	Correction d'absorption: <i>Multi-Scan</i> [ABSPACK in CrysAlis PRO (Agilent Technologies, 2010)] [107]
	Monochromateur : graphite	$T_{\min} = 0.47$; $T_{\max} = 0.625$
	24221 réflexions mesurées	$h = -12 \rightarrow 12$
	5038 réflexions indépendantes	$k = -13 \rightarrow 13$
	4457 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -15 \rightarrow 15$
	$R_{\text{int}} = 0.035$	ω scans

3-Les résultats des affinements :

Tableau 3	Affinement en F^2	213 paramètres
	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0216P)^2 + 2.5171P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.070$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
	$S = 1.10$	$\Delta\rho_{\max} = 1.08 \text{ e \AA}^{-3}$
	5038 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -1.92 \text{ e \AA}^{-3}$

1.3- Description de la structure à 253K

L'unité asymétrique du composé est constituée de trois entités cationiques à savoir : deux entités organiques $2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ et une entité minérale $[\text{NdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, de trois anions chlore libres et une molécule d'eau libre (Figure 1).

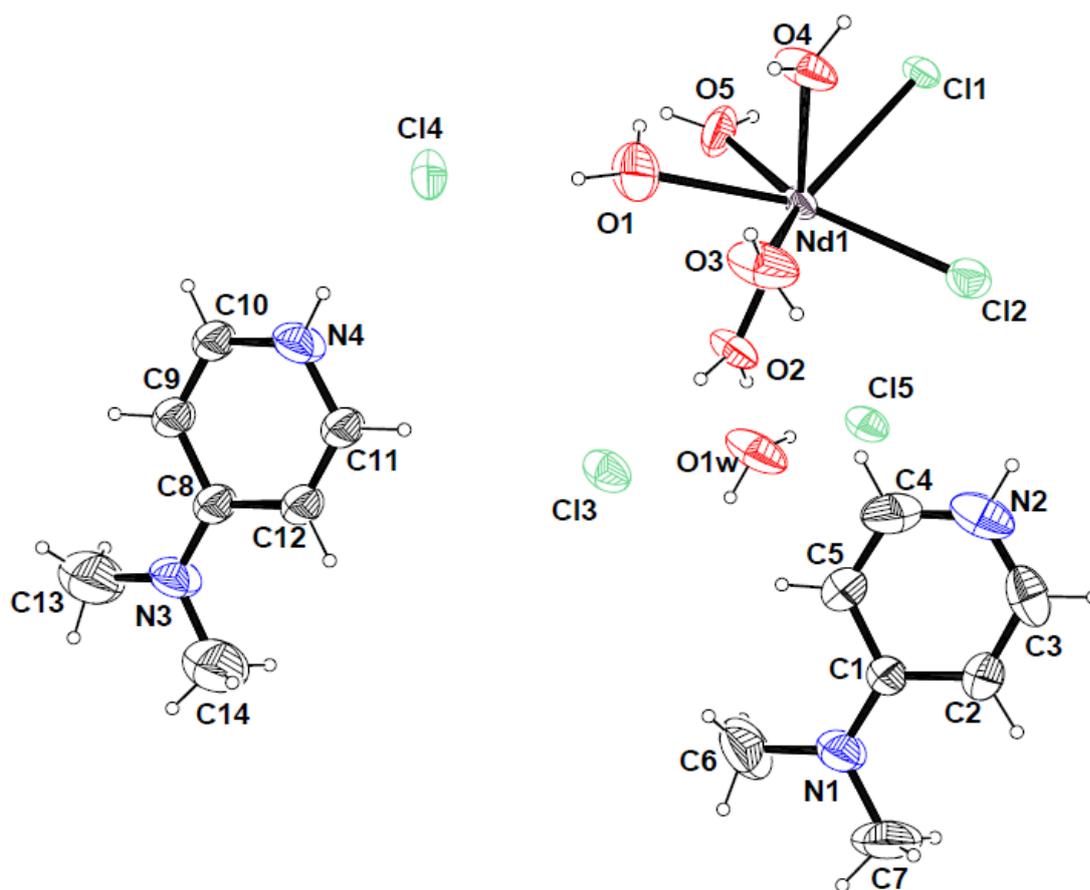


Figure 1 : L'unité asymétrique du composé complexe $[\text{NdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+, 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 3\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

L'unité asymétrique permet de générer un composé ionique bimétallique centrosymétrique dont la formule est la suivante : $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}], (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_4, \text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$. Il est formé par deux atomes centraux (Nd^{III}), quatre atomes de chlore, dix molécules d'eau directement liées aux deux centres métalliques, quatre entités organique, six anions chlorure libres et deux molécules d'eau comme solvants. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène (Figure 2).

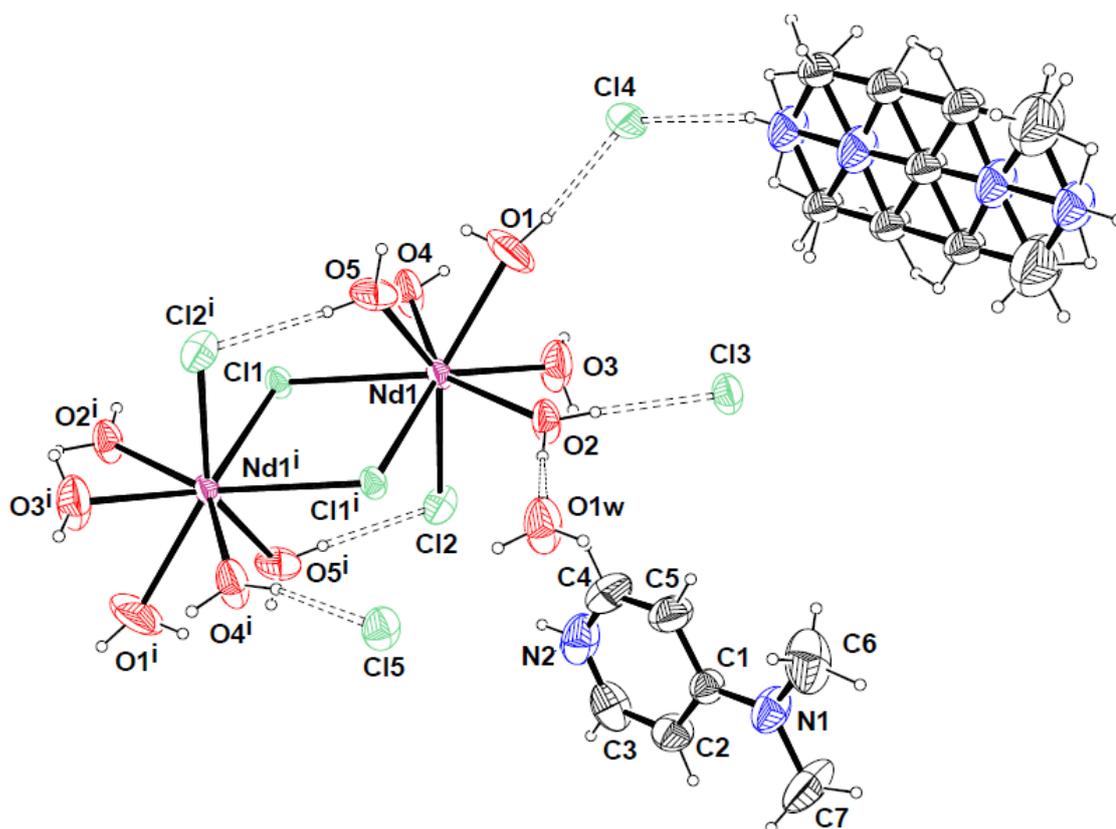


Figure 2 : La structure du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\cdot\text{Cl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 [Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$]

1.3.1- Entités cationiques

- Entité organique : 4-(diméthylamino)pyridinium

La structure étudiée est formée de deux entités cationiques organiques A et B cristallographiquement indépendantes. Ces dernières sont monoprotonées sur l'atome d'azote N2 et N4 de la pyridine. Les entités organiques A (entités ordonnées) se déploient en files le long de l'axe **a** et **c**, l'application du centre d'inversion à (0 0 1/2) donne naissance à des doubles chaînes parallèles au plan (a c) (Figure 3).

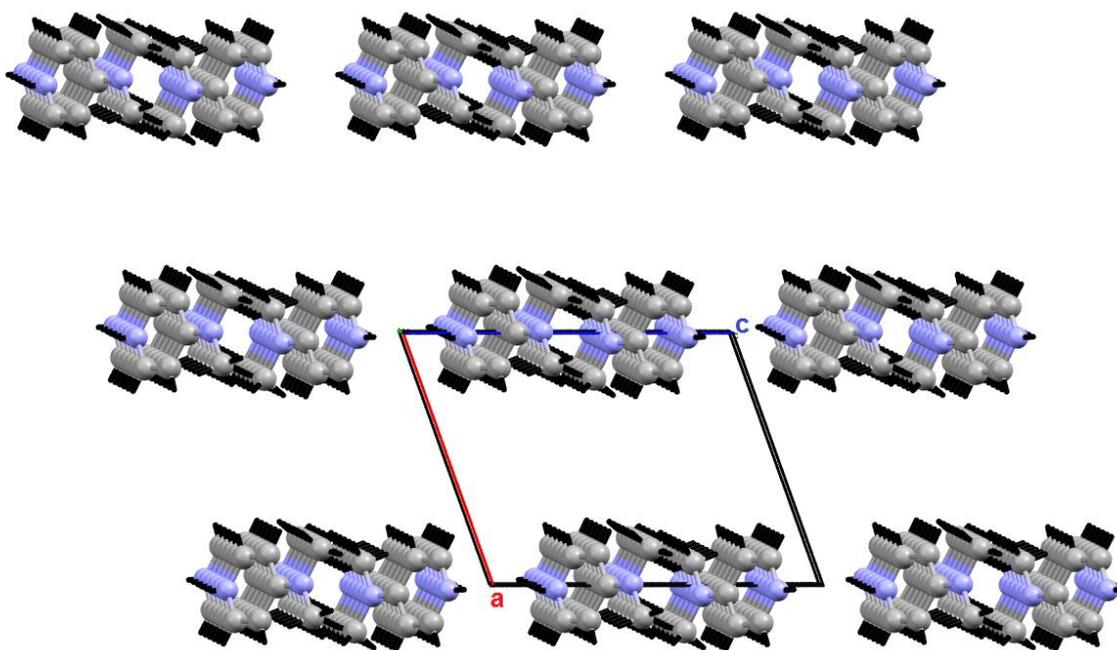


Figure 3: Enchaînement du 4-(diméthylamino)pyridinium ordonné selon le plan (a c)

L'entité organique désordonnée B présente un désordre qui se manifeste par l'agitation thermique de toute l'entité. Les atomes sont partagés entre deux sites cristallographiques avec des multiplicités de 0.5. Les entités organiques désordonnées sont situées au sommet de la maille (Figure 4).

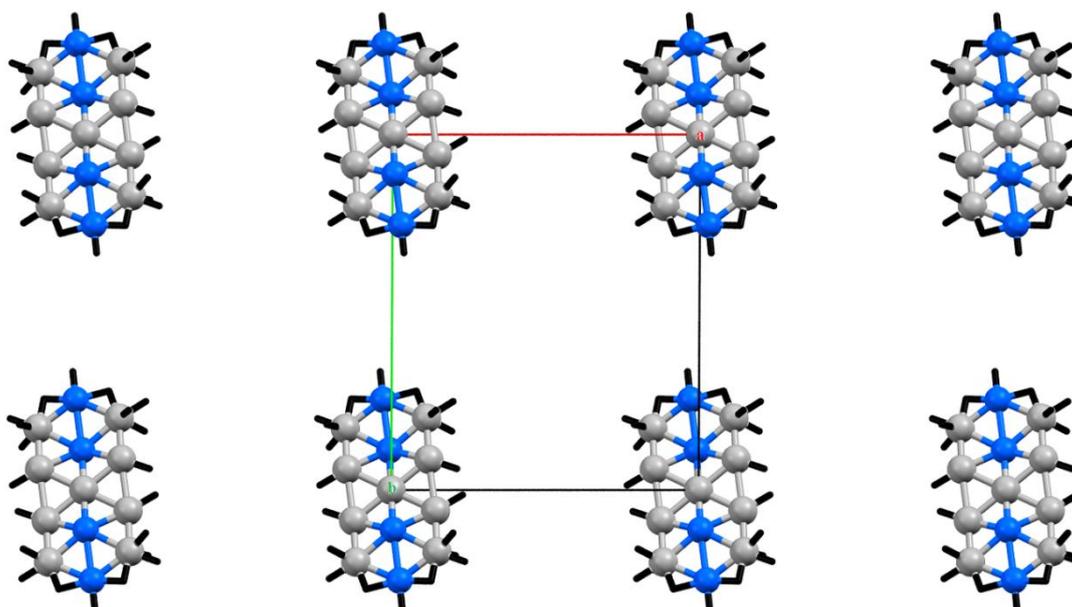


Figure 4: Enchaînement du 4-(diméthylamino)pyridinium désordonné selon le plan (a b)

-Partie cationique $[Nd_2Cl_4(H_2O)_{10}]^{2+}$:

L'atome de néodyme est environné par cinq molécules d'eau avec des distances variant entre 2.4030(1) et 2.4768(1)Å, trois ions chlorure à des distances de 2.7852(1) à 2.8346(1)Å (Tableau 4). On note également que la séparation intra dimères est de 4.5159(2) Å tandis que l'angle $Nd_1-O1-Nd_1^i$ est de 105.73(3) °. Ces valeurs sont comparables aux distances et angles trouvés dans la littérature (Li-Qui. Xiong et al., 2007) [87].

Les principales distances entre le cation métallique et la sphère de coordination sont reportées dans le tableau 4. Elles montrent que l'atome du néodyme adopte une géométrie dodécaédrique (Figure 5).

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (Å) autour du centre métallique Nd^{3+} dans le composé $[Nd_2Cl_4(H_2O)_{10}]^{2+} \cdot 4(C_7H_{10}N_2)^+ \cdot 6Cl^- \cdot 2H_2O$

Nd1—O1	2.4768(1)
Nd1—O2	2.4030(1)
Nd1—O3	2.4734(1)
Nd1—O4	2.4263(1)
Nd1—O5	2.4280(1)
Nd1—Cl1	2.8298(1)
Nd1—Cl1 ⁱ	2.8346(1)
Nd1—Cl2	2.7852(1)

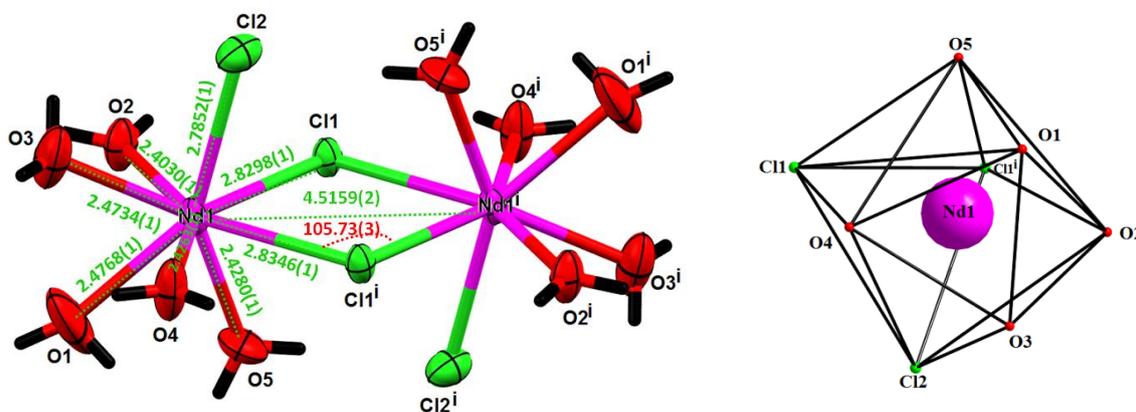


Figure 5: Schéma du dimère formé par deux atomes de néodyme
[Code de symétrie (i) : $-x+1, -y+1, -z$]

Les polyèdres se déploient en couches parallèles au plan (b c). Chaque couche est formée par la répétition de deux polyèdres à coté commun dans le plan (b c). Les polyèdres à arête commune sont à $\frac{1}{2}$ de b (Figure 6 et 7).

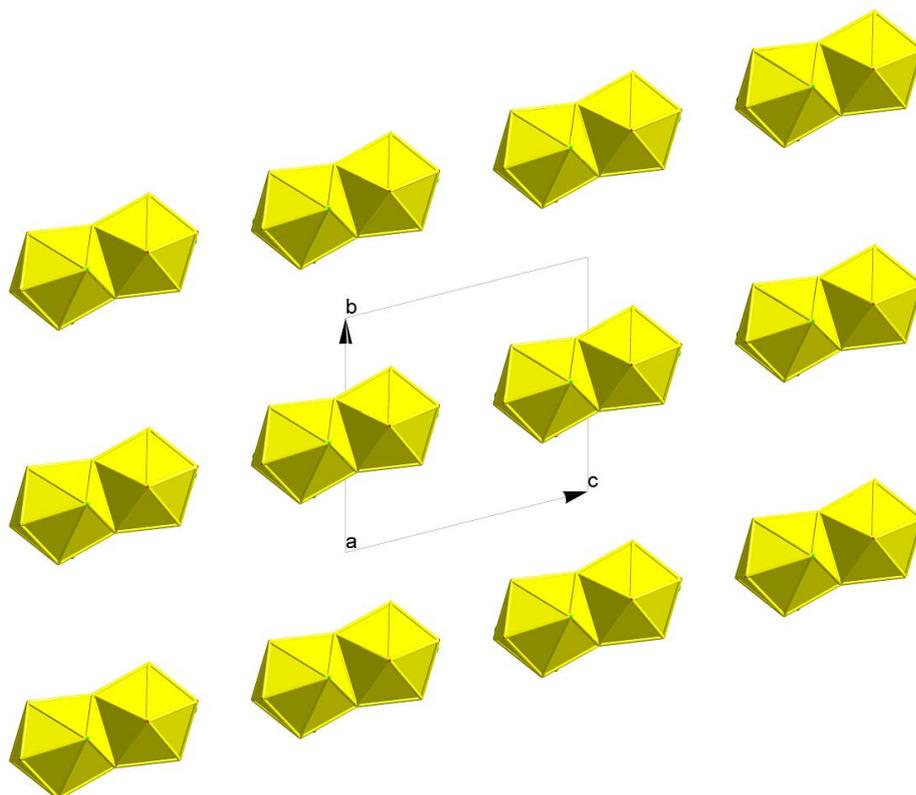


Figure 6: Enchaînement du $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$ selon le plan (b c)

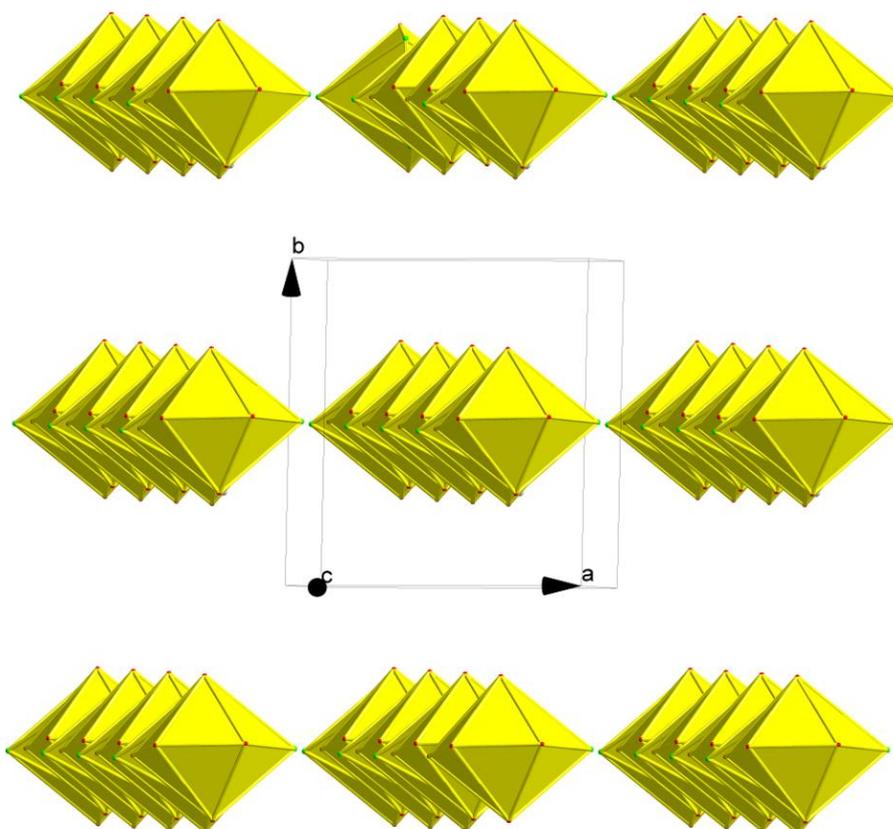


Figure 7: Enchaînement en couches du couple de polyèdres à arête commune $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$ selon le plan (a b)

1.3.2- Molécules d'eau et anions chlorure :

Le composé étudié est dihydraté, les molécules d'eau ($\text{H}_2\text{O}(1)$) se déploient le long de l'axe b et à $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. Les anions chlorure sont aux sommets de la maille et également éparpillés en son centre (Figure 8).

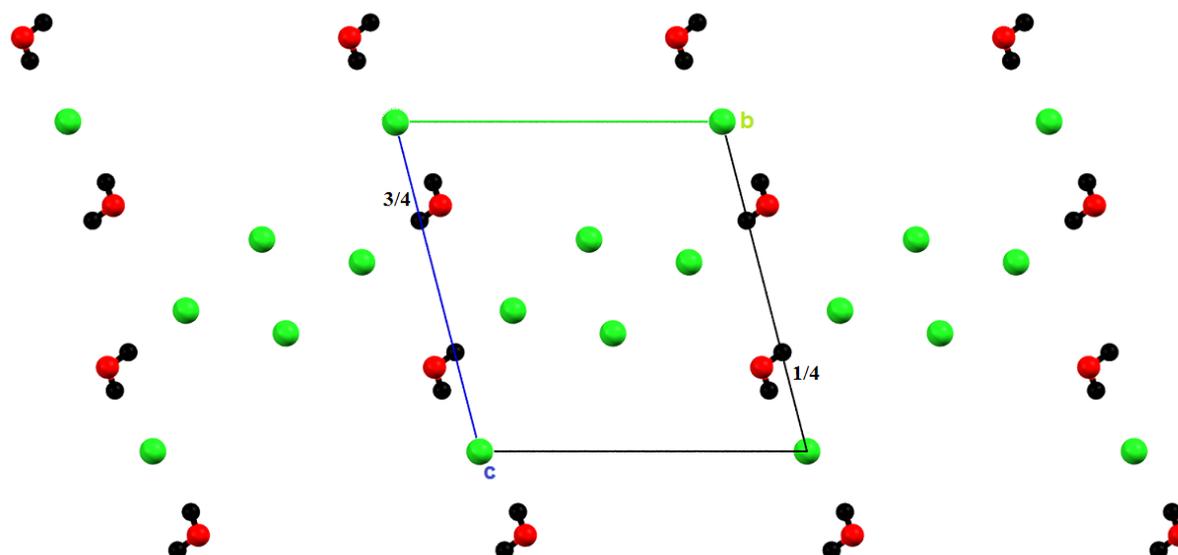


Figure 8: Enchaînement des molécules d'eau et des anions chlorures dans le plan (b c)

1.4- Etude des Liaisons hydrogène

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé étudié a mis en évidence la présence de liaisons hydrogène de type : $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, $\text{O-H}_{\text{water}}\dots\text{Cl}$, $\text{N-H}\dots\text{O}_{\text{water}}$, $\text{O-H}_{\text{water}}\dots\text{O}$, (Figure 10).

L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$, $4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)^+$, 6Cl^- , $2\text{H}_2\text{O}$ générés par PLATON ^[78]

$D\text{—H}\dots A$	$D\text{—H}$	$\text{H}\dots A$	$D\dots A$	$D\text{—H}\dots A$
$\text{O5—H51}\dots\text{Cl4}^{\text{ii}}$	0.85	2.16	3.010 (3)	177
$\text{O5—H52}\dots\text{Cl2}^{\text{i}}$	0.85	2.30	3.149 (3)	173
$\text{O4—H41}\dots\text{Cl5}^{\text{iii}}$	0.85	2.24	3.080 (3)	168
$\text{O4—H42}\dots\text{Cl3}^{\text{iv}}$	0.85	2.25	3.089 (3)	171
$\text{O1—H11}\dots\text{O5}$	0.85	2.20	2.739 (6)	122
$\text{O1—H12}\dots\text{Cl4}$	0.85	2.16	3.005 (4)	172
$\text{O3—H32}\dots\text{Cl4}^{\text{iv}}$	0.84	2.48	3.165 (4)	139
$\text{O3—H31}\dots\text{Cl3}^{\text{iv}}$	0.84	2.39	3.157 (3)	152
$\text{O2—H22}\dots\text{O1W}$	0.85	1.84	2.684 (4)	172

O2—H21...Cl3	0.85	2.26	3.110 (3)	175
N2—H2A...Cl2 ^v	0.86	2.66	3.357 (5)	139
N2—H2A...Cl2	0.86	2.79	3.451 (5)	135
O1W—H11W...Cl3 ^{vi}	0.85	2.35	3.197 (3)	179
O1W—H12W...Cl5	0.85	2.52	3.348 (3)	167
N4—H4A...Cl4	0.86	2.27	3.080 (4)	156

Codes de symétries :

(i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z$; (vi) $-x+1, -y, -z+1$.

La structure $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+} \cdot 4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)^+ \cdot 6\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente dix liaisons hydrogène de type O-H...Cl entre cation minéral-anions et molécules d'eau-anion. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes finies et des cycles avec un degré variable (nombre d'atomes dans la chaîne). Les liaisons hydrogène de type O-H...Cl assurent la cohésion entre les dimères appartenant à deux couches différentes formant des chaînes de cycles notées $\text{R}_4^2(8)$, $\text{R}_6^4(16)$ et $\text{R}_4^2(12)$ qui se déploient le long de l'axe *c* (Figure 9, 10).

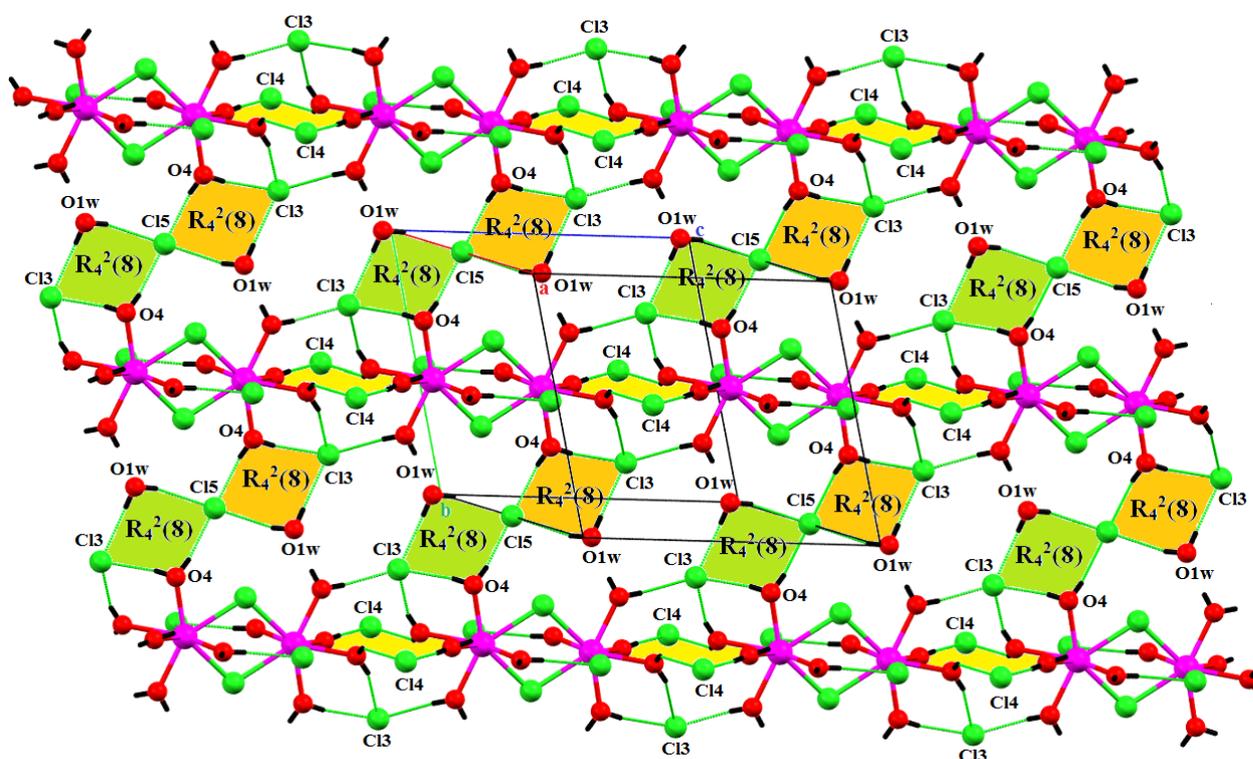


Figure 9: Liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl

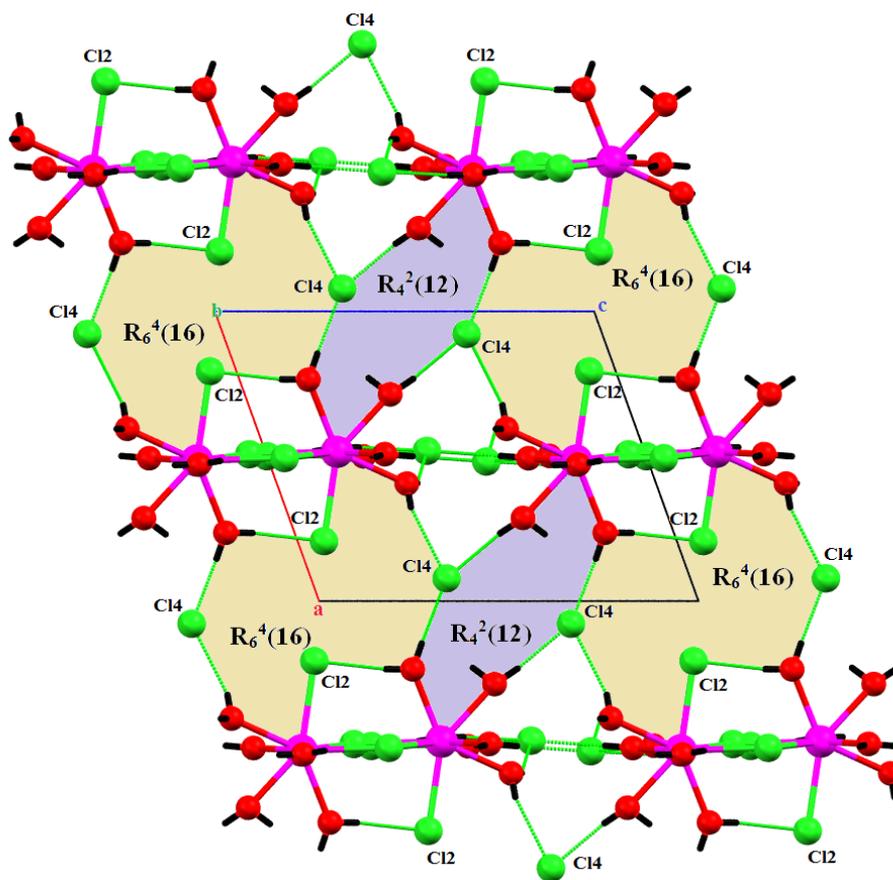


Figure 10: Liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl selon le plan (a c)

Ces liaisons hydrogène renforcent la jonction entre les dimères dans une même couche formant ainsi des cycles $R_2^2(8)$ et $R_4^2(12)$ le long de l'axe c. (Figure 11)

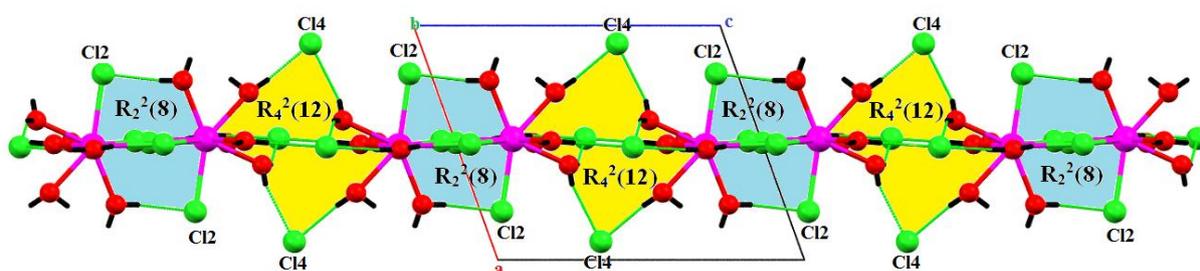


Figure 11: Enchaînement des liaisons hydrogène de type O-H_{water}...Cl selon la rangée [001]

L'atome d'hydrogène du groupement ammonium du cation organique A est engagé dans deux liaisons hydrogène de type N-H...Cl avec le cation minéral. La combinaison de ces liaisons donne des cycles $R_2^2(4)$ suite à l'existence d'un centre d'inversion situé au sommet de la maille. (Figure 12).

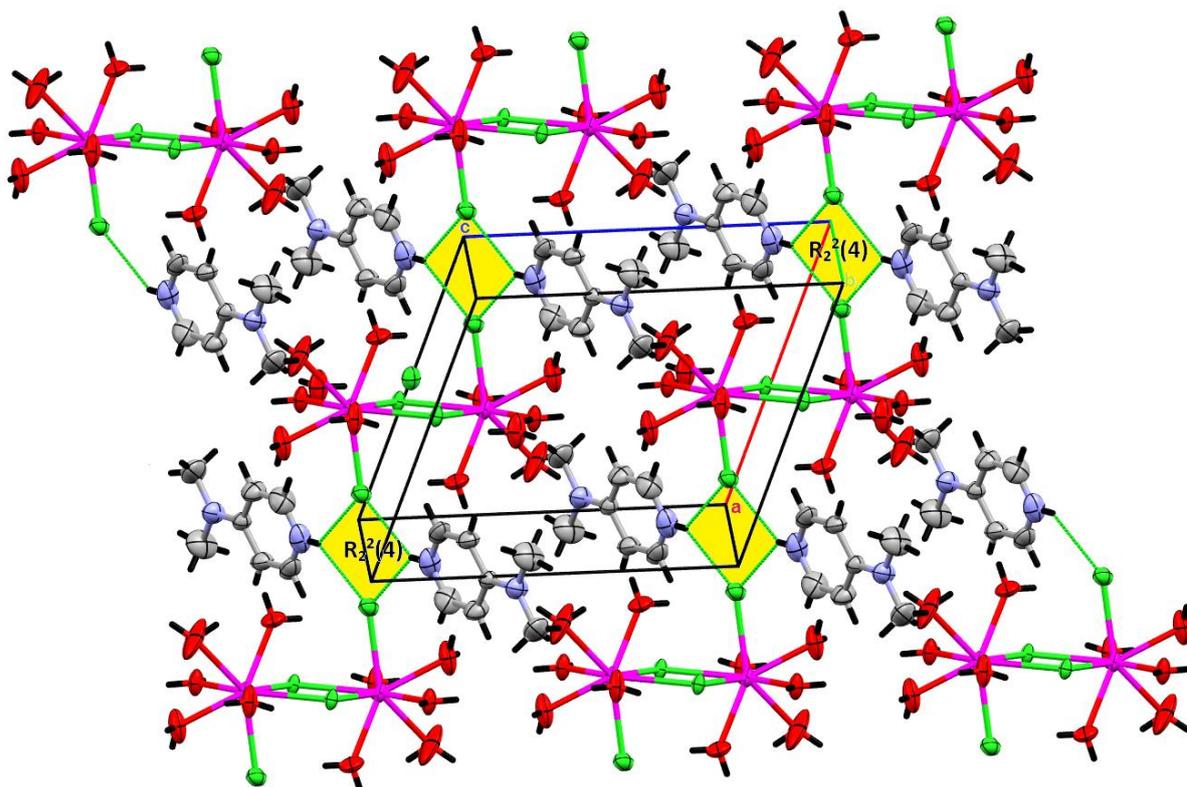


Figure 12: Liaisons hydrogène de type N-H...Cl selon le plan (a c)

2. Etude thermique du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}, 4(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 6\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}$

L'étude thermique du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}, 4(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 6\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}$, a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermobalance «SETARM 92-16.18» sous azote entre la température de 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹.

Le phénomène de déshydratation se produit dès l'ambiante en deux étapes entre 26° et 190°C. La perte de masse observée est de 18.12%. Cette valeur est en accord avec le pourcentage massique théorique (17.92%). La courbe ATD coïncide exactement avec les pertes de masse observées et présente des pics endothermiques dans la gamme de température 100°-200°C. Entre 200°C et 400°C, la courbe ATG met en évidence une perte de masse totale d'environ 30%. Il faut noter que ces pertes se font en deux étapes assez distinctes. On observe une réaction exothermique à 360°C. A partir de 400°C, on observe deux pertes de masse successives de 15.445% et 6.451%. Cette transformation est liée sur la courbe ATD à une réaction exothermique à 460°C (Figure 13).

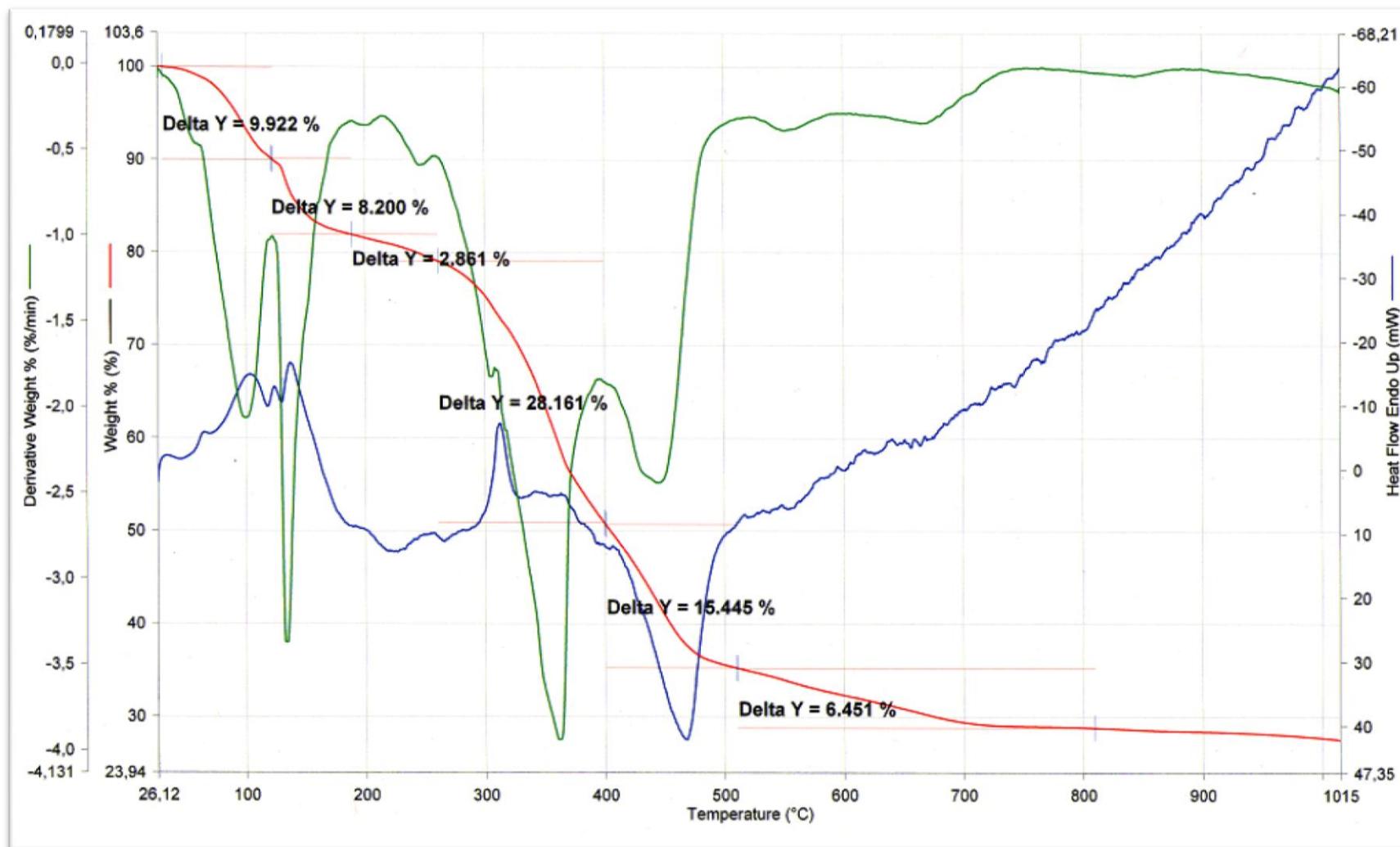


Figure 13: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}, 4(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 6\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. Comportement magnétique du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}, 4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)^+, 6\text{Cl}^-, 2\text{H}_2\text{O}$

La variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 à 300°K. Les données n'ont pas été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

Le paramagnétisme des composés lanthanides provient des électrons non appariés occupant l'orbitale 4f. L'état fondamental de l'ion Nd^{3+} est $^4\text{I}_{3/2}$.

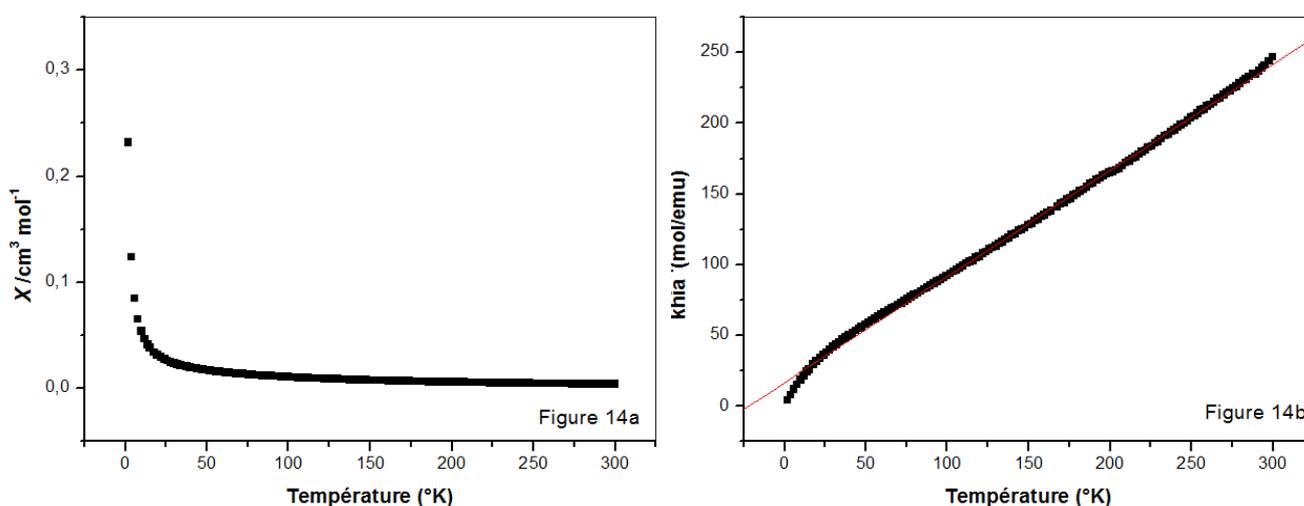
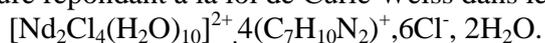


Figure 14a : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Figure 14b : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température répondant à la loi de Curie Weiss dans le composé



La courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température entre 2K et 300K, donne une température de Curie Weiss négative $\theta = -5.752\text{K}$, (Figure 14b).

Les valeurs correspondantes de la constante de Curie et la température de Weiss sont rassemblées dans le tableau 6. Les valeurs de moment effectif expérimentale données par la formule $\mu_{eff} = \sqrt{8C}$ sont légèrement inférieures à la valeur théorique donnée par la formule $\mu_j = g\sqrt{j(j+1)}$.

Tableau 6 : Données magnétiques du composé $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+} \cdot 4(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)^+ \cdot 6\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	$C(\text{K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$ (Exp)	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$ (calc)	$\theta(^{\circ}\text{K})$	Etat spectroscopique
Nd^{3+}	9.78186	3.266	3.62	-5.752	$^4I_{9/2}$

4- Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de trois nouveaux composés ioniques à base de Lanthane(III), d'erbium(III) et de néodyme(III) avec le 4-diméthylaminepyridine (*DMAP*).

Le premier composé étudié est le Bis (4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquachlorolanthanium (III)tetrachloridetrihydrate, formé par trois types de cations: un cation minéral, deux cation organique, des anions chlorure et trois molécules d'eau. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, O-H...O. Les méthodes d'analyse thermique (ATG et ATD) ont permis de décrire le mécanisme de la décomposition thermique du composé.

Le deuxième composé étudié (4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquaerbium(III) tetrachloride hydrate est formé par deux types de cations: un cation minéral, un cation organique, des anions chlorure et une molécule d'eau. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, O-H...O. Les méthodes d'analyse thermique (ATG et ATD) ont permis de décrire le mécanisme de la décomposition thermique du composé. Les mesures magnétiques ont montré que le composé étudié est paramagnétique répondant à la loi de Curie Weiss.

Le troisième composé caractérisé par diffraction des rayon X est le Bis[Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)pentaaquadichloroneodymium(III)trichloridehydrate]. L'unité asymétrique du composé est formé trois types de cations: une entité minérale, deux cations organiques, des anions chlorure et une molécule d'eau. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, O-H...O. Les méthodes d'analyse thermique (ATG et ATD) ont permis de décrire le mécanisme de la décomposition thermique du composé. Les mesures magnétiques ont montré que le composé étudié est paramagnétique répondant à la loi de Curie-Weiss.

Chapitre 5

Synthèse, Caractérisation structurale et analyse thermique d'un complexe de cuivre (II) avec un ligand azoté

Ce chapitre concerne la complexation des éléments 3d par le ligand azoté 4-(Diméthylamino)pyridine (DMPA). La synthèse par voie aqueuse donne un nouveau composé qui est le Bis(acetato- κ^2O,O')bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN]Cuivre(II).

Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés, à base de N,N-Diméthylaminopyridine (DMPA) qui sont: Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2O:O$)bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1]copper(II)}^[108]; [4-(Diméthylamino)pyridine- κN]bis(pentane-2,4-dionato- κ^2O,O')copper(II)^[109]; Tetra- μ -acetato- $\kappa^8O:O'$ -bis[4-diméthylaminopyridine- κN copper(II)]^[110]; Diaquabis[2-(4-brom-ophenyl)acetato]bis(N^4,N^4 -diméthylpyridin-4-amine) copper(II)^[111].

I- Le complexe [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂]

1- Synthèse :

Le complexe est obtenu en faisant réagir le ligand 4-diméthylaminopyridine (**DMPA**) dans du méthanol par voie aqueuse. A cette solution est ajouté un équivalent d'acétate de cuivre Cu(CH₃CO₂)₂.H₂O. Une solution bleue est ainsi obtenue. La solution est laissée sous agitation continue à une température de 353K. L'évaporation lente de la solution conduit à l'obtention de monocristaux de taille et de qualité convenables pour la diffraction des rayons X.

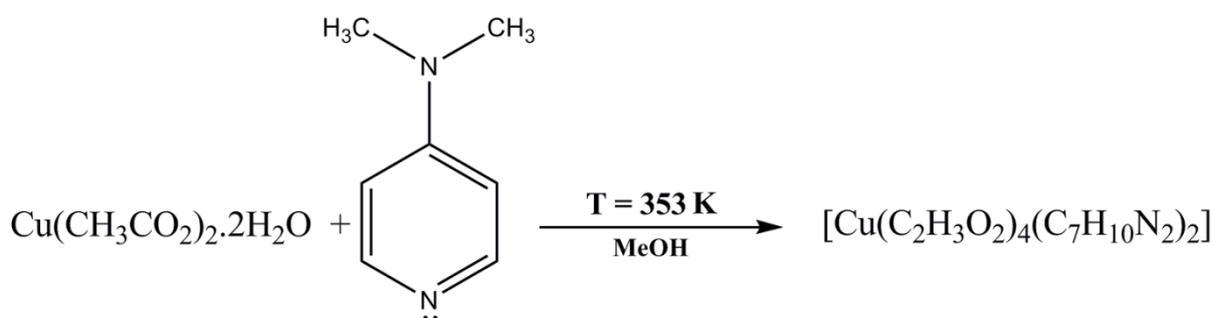


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse des complexes :Bis(acetato- κ^2O,O')bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN]Cuivre(II)

^[108] Bora, S. J., Sarmah, P., Phukan, P & Das, B. K. (2007). *Acta Cryst.* C63, m392-m394.

^[109] Lindoy, L. F., McMurtrie, J. C & Schilter, D. (2006). *Acta Cryst.* E62, m1142-m1143.

^[110] Feng, X.-J., Dong, H.-Z & Huang, W. (2007). *Acta Cryst.* E63, m1105-m1106.

^[111] Cui, Y.-M., Dai, X.-B., Zha, R.-H & Zeng, Q.-F. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1163.

2. Etude par spectroscopie IR :

Le spectre infrarouge du produit obtenu entre 4500 et 400 cm^{-1} a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Perkin Elmer GX 2000. Le spectre IR du composé Bis(acetato- $\kappa^2 O, O'$)bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN)]Cuivre(II) montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ de 1620.1-1423.4 cm^{-1} et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ de 1539.1 -1384.8 cm^{-1} des fonctions carboxylates du ligand sont observées. Leur éclatement $\Delta\nu$ est en accord avec le mode de coordination bidentate des carboxylates ^[83].

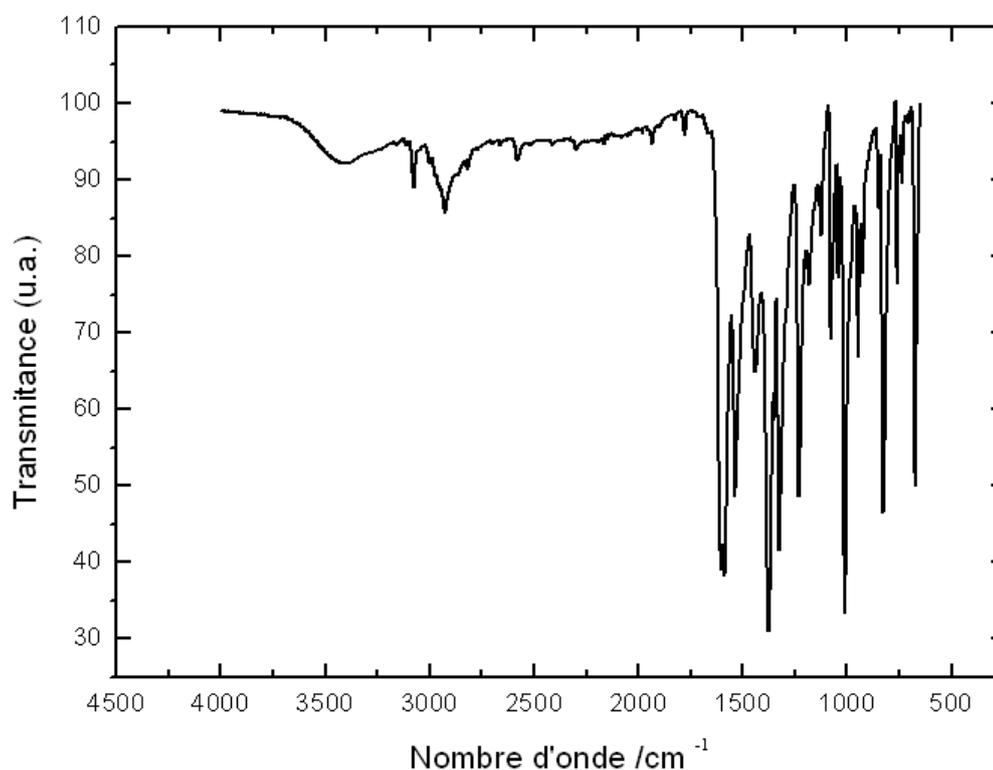


Figure 1 : Spectre infra rouge du composé [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂]

3. Etude cristallographique :

3.1-Enregistrement des intensités :

Les monocristaux du monomère ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique GEMINI OXFORD muni d'une anticathode de molybdène ($\lambda K\alpha_{\text{Mo}}=0,71073\text{\AA}$). Le complexe [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂] cristallise dans le système triclinique avec les paramètres de maille

suivants : $a = 7.6930(2) \text{ \AA}$, $b = 7.8331(2) \text{ \AA}$, $c = 8.2206(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.701(2)^\circ$, $\beta = 96.992(2)^\circ$, $\gamma = 92.949(2)^\circ$.

3.2- Résolution de la structure :

La structure a été résolue par le programme Crystals^[112] puis affinée ($R = 2.7\%$) dans le groupe d'espace P-1($N^{\circ}2$). Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans les tableaux 1, 2 et 3. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles interatomiques sont donnés dans l'annexe VII. Les facteurs de déplacement atomique de tous ces atomes ont été affinés selon un modèle anisotrope hormis les atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été localisés en fonction de l'hybridation de l'atome porteur et affinés en maintenant des contraintes sur leurs positions et leurs agitations thermiques isotopiques.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3^[82] et Pluton^[113] inclus dans le programme Platon^[78].

Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions des affinements du composé $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$

1-Données cristallographiques :

Tableau 1	$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$	$Z = 1$
	Mr = 425.98	F000 = 223
	Triclinique, P-1	$D_x = 1.441 \text{ Mg m}^{-3}$
	$a = 7.6930(2) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$b = 7.8331(2) \text{ \AA}$	Paramètres de maille à partir de 10054 réflexions
	$c = 8.2206(2) \text{ \AA}$	$\theta = 3.4\text{-}29.0^\circ$
	$\alpha = 90.701(2)^\circ$	$\mu = 1.14 \text{ mm}^{-1}$
	$\beta = 96.992(2)^\circ$	T = 180 K
	$\gamma = 92.949(2)^\circ$	Bleu
	$V = 490.95(2) \text{ \AA}^3$	$(0.12 \times 0.37 \times 0.48) \text{ mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement :

Tableau 2	Diffractomètre Xcalibur, Eos, Gemini-ultra	$\theta_{\text{max}} = 29.1^\circ$; $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
	Monochromateur : graphite	$h = -10 \rightarrow 10$
	10140 réflexions mesurées	$k = -10 \rightarrow 10$
	2362 réflexions indépendantes	$l = -11 \rightarrow 11$
	2307 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	ω scans

	Rint = 0.018	T _{min} = 0.608, T _{max} = 0.872
	Correction d'absorption: Multi-Scan [ABSPACK in CrysAlis PRO (Agilent Technologies, 2010)] ^[107]	

3-Les résultats des affinements :

Tableau 3	Affinement en F ²	124 paramètres
	R [F ² > 2σ(F ²)] = 0.027	w = 1/[σ ² (F ²) + (0.1P) ² + 0.0P], avec: P = p(θ)*max(F _o ² ,0) + (1-p(θ))F _c ²
	wR(F ²) = 0.115	(Δ/σ) _{max} = 0.001
	S = 1.11	Δρ _{max} = 0.40 e Å ⁻³
	2362 réflexions	Δρ _{min} = -0.36 e Å ⁻³

3.3-Description de la structure à 180 K

Les méthodes directes et les cartes de Fourier Différence ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du complexe métallique. En appliquant le centre de symétrie de ce groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer le complexe qui est sous forme de mononucléaire électriquement neutre de formule [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂]. Il se compose d'un atome métallique Cu^{II} coordonné aux deux ligands **DMAP** en positions apicales par l'atome d'azote (N6 et N6¹). La sphère de coordination de l'ion cuivre(II) est complétée par quatre oxygène (O2, O4, O2¹, O4¹) provenant des unités acétate en position équatoriale (Figure 2).

^[112] Betteridge, P. W., Carruthers, J. R., Cooper, R. I., Prout, K. & Watkin, D. J. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1487.

^[113] A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, Spek, A. L. (1998).

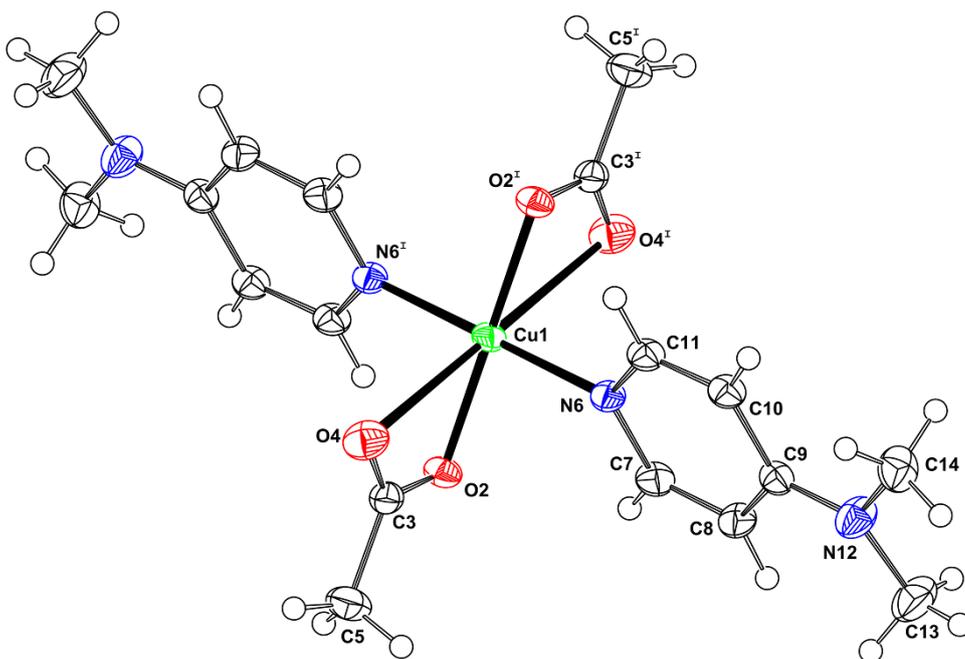


Figure 2 : La structure moléculaire du composé $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$
(I) : $-x, -y, -z$.

Le cuivre est localisé en position spéciale sur le centre de symétrie. La sphère de coordination de l'ion défini un octaèdre déformé. Cette distorsion est due à l'effet Jahn-Teller souvent observée dans des complexes à base de cuivre (II)^{[108], [110,111]} et contenant un nombre impair d'électrons occupant le niveau E_g . Elle se manifeste par une élongation des distance métal-ligand comme le montre l'examen des liaisons Cu-O (1.9715(13)-2.5932(13) Å) et Cu-N (2.0095(13) Å) (Tableau 4). L'angle dièdre formé par le plan moyen de la pyridine et la fonction carboxylate O2/C3/O4 est de 88.59(1) °.

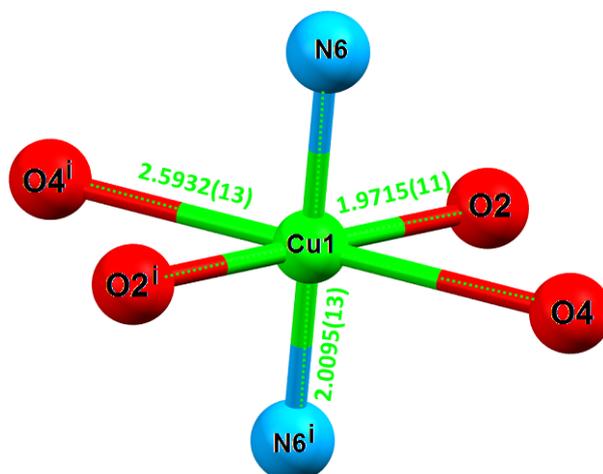


Figure 3 : Coordination octaédrique de l'atome de Cuivre
[Code de symétrie (I): $-x, -y, -z$]

Tableau 4 : Distances (Å) dans l'environnement de Cu^{2+} dans le complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$

Cu1-O2	1.9715(11)
Cu1-O4	2.5932(13)
Cu1-N6	2.0095(13)

Les polyèdres du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ sont isolés et forment des files parallèles à l'axe **b** situées à $c=1/2$ (Figure 4).

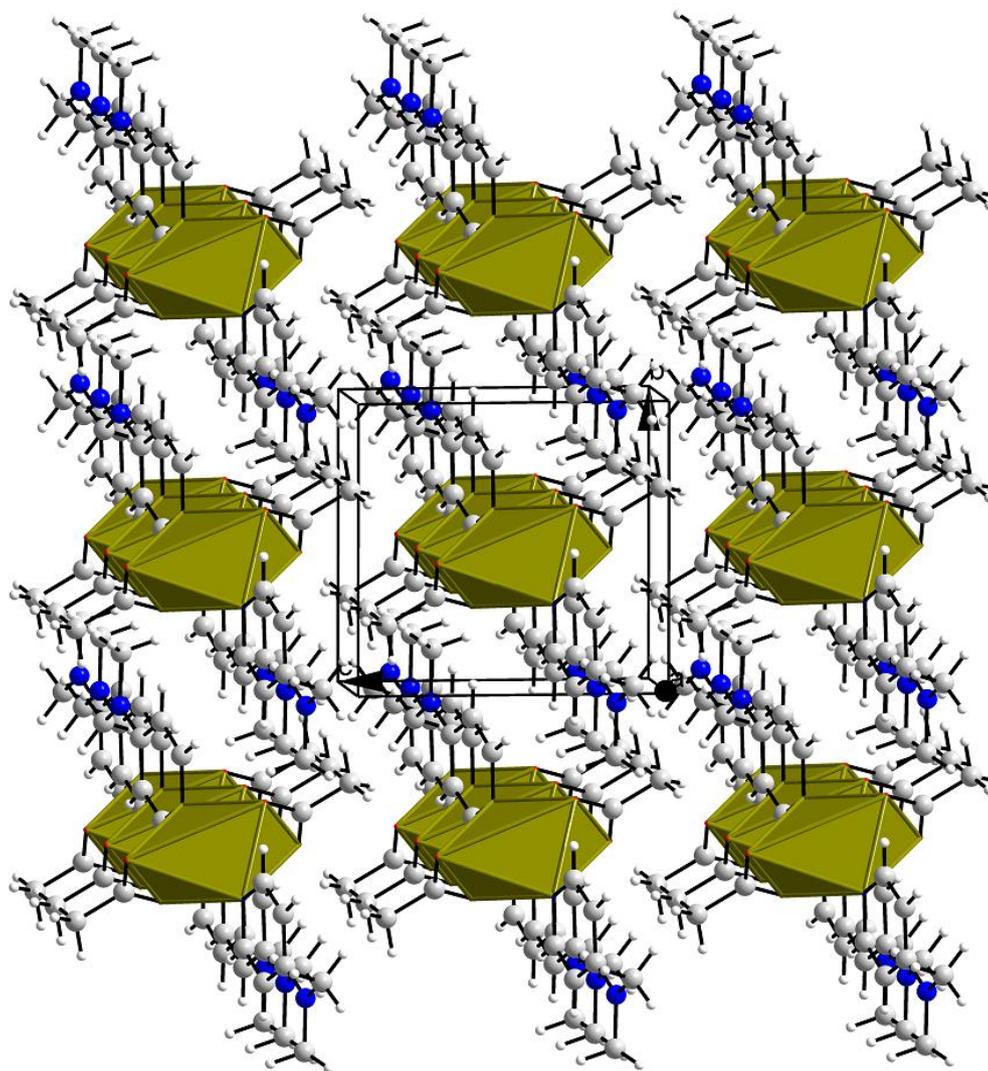


Figure 4 : Vue en perspective de la structure.

3.4-Etude des liaisons hydrogène

La connexion des molécules dans le cristal est assurée par des interactions intra et intermoléculaires faibles du type C-H...O. L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau 5.

Tableau 5 : Les liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ générés par PLATON^[78]

D-H...A	D-H	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
C7-H71...O2(intra)	0.92	2.54	2.984(2)	110
C8-H81...O4 ⁱⁱ	0.95	2.51	3.452(2)	173
C10-H101...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.49	3.381(2)	161
C11-H111...O2 ⁱ (intra)	0.92	2.54	2.9946(19)	111

Codes de symétrie :

(ii) x-1, y, z ; (iii) x, y+1, z ; (i) -x+1, -y+1, -z+1

Les liaisons notées C8-H81...O4ⁱⁱ (ii: x-1, y, z), C10-H101...O2ⁱⁱⁱ (iii: x, y+1, z) forment des cycles de deux liaisons, suite à l'existence d'un centre d'inversion qui se déploie le long de l'axe **b** à z=1/2. On obtient ainsi un motif noté $\mathbf{R}_4^2(\mathbf{10})$ qui contient au total 10 atomes dont quatre donneurs et deux accepteurs (Figure 5).

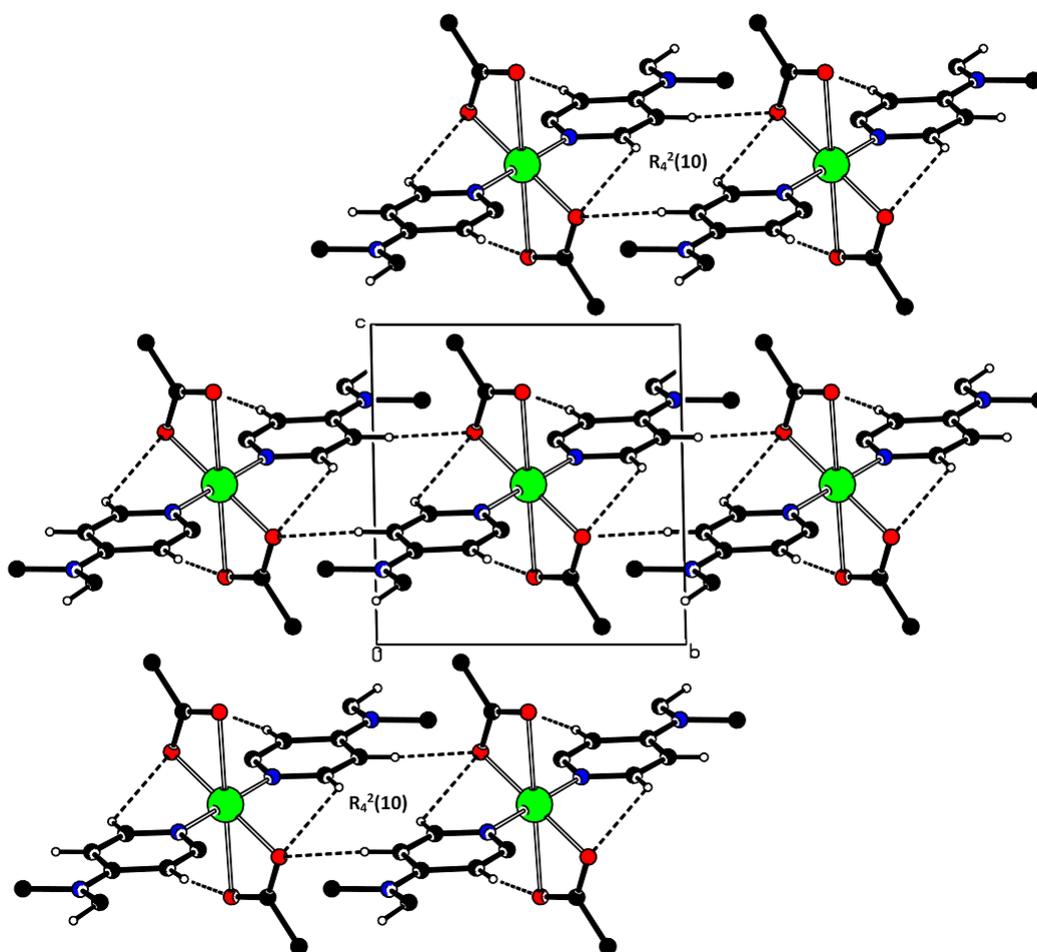


Figure 5 : Liaisons hydrogène de type C-H...O selon le plan (b c).

4. Etude thermique du composé $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$

L'étude thermique du composé Bis(acetato- κ^2O,O')bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN]Cuivre (II) a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermobalance «SETARM 92-16.18» sous atmosphère d'azote entre la température de 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹.

Le comportement thermique de $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ montre une première perte de masse d'environ 68% dans le domaine de température 170-290°C, qui correspond au départ du $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{CH}_3\text{CO}$ avec un pic endothermique à 230°C. Ensuite deux pertes de masse successives de 4.649% et 7.183%, liées à la décomposition de la partie CH_3COO associée à un effet endothermique à 420°C. La décomposition du produit s'achève vers T=500°C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de cuivre (Figure 6).

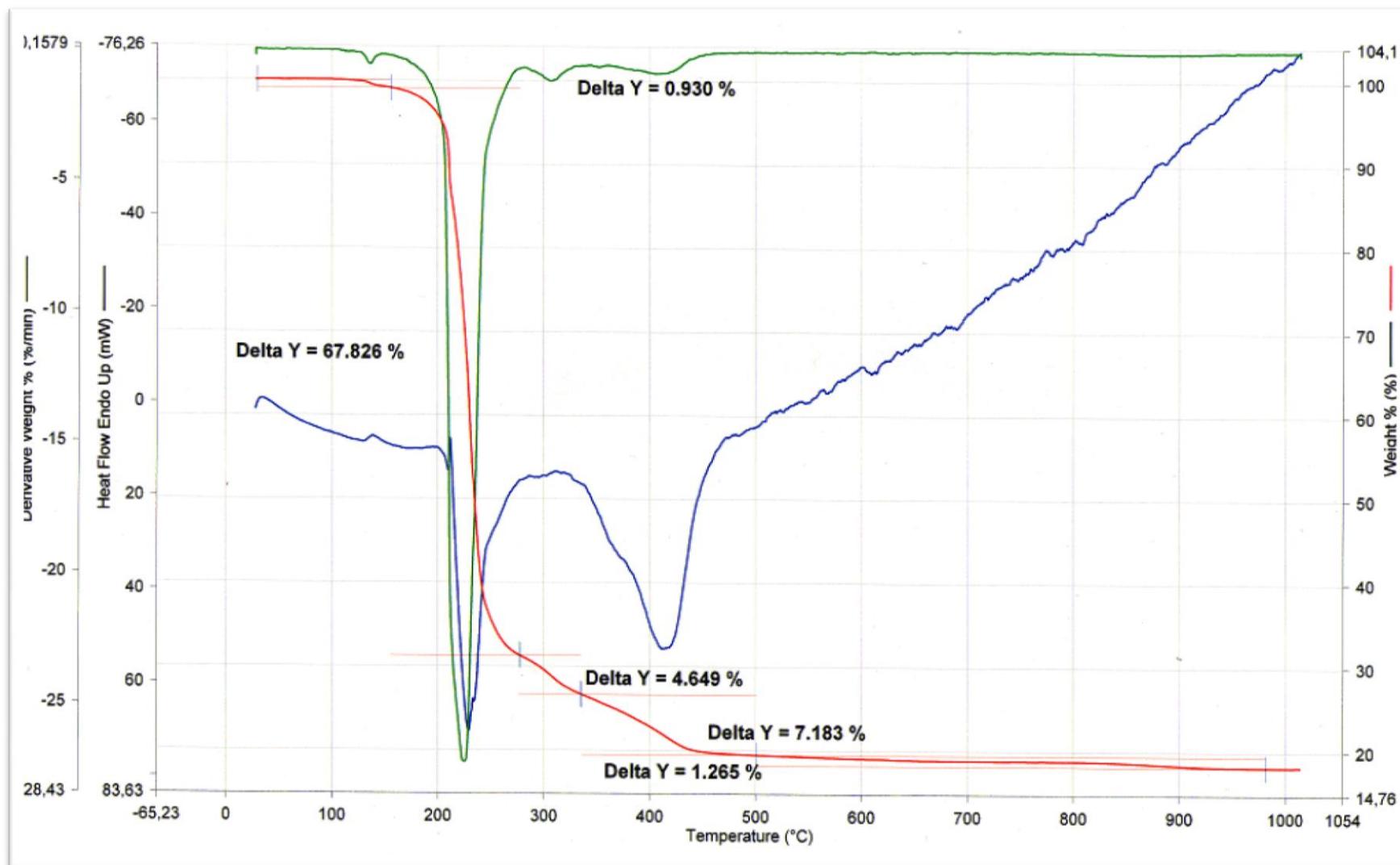


Figure 6: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ sous N_2 avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5. Conclusion

Nous avons pu isoler un nouveau complexe à base de cuivre en utilisant le 4-diméthylaminepyridine *DMAP* comme ligand organique.

Le complexe étudié: Bis(acetato- κ^2 O,O')bis[4-(diméthylamino)pyridine- κ N]Cuivre(II) de formule $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ formé par un atome central Cu lié aux deux ligands *DMAP* en position apicale par l'atome d'azote. La sphère de coordination de l'ion cuivre(II) est complétée par quatre oxygène provenant des unités acétate en position équatoriales. La stabilité des édifices cristallins est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire faibles de type C-H...O forment des cycles $\mathbf{R}^2_4(\mathbf{10})$, suite à l'existence d'un centre d'inversion qui se déploie le long de l'axe b.

L'analyse du comportement thermique du composé montre que le composé est stable jusqu'à $T=170^\circ\text{C}$, puis se décompose selon un processus de deux étapes qui s'achève à 500°C avec formation d'oxyde de Cuivre CuO.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'obtenir des informations fondamentales sur le comportement des cations f et d en solution avec différents ligands comportant des atomes donneurs différents. Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X sur monocristal, l'analyse thermique (ATG, ATD) et les mesures magnétiques.

Les sept composés étudiés peuvent être regroupés en trois grandes parties :

1. Composés de coordination à base de lanthanides et ligands oxygénés.
2. Composés ioniques à base de lanthanides et matrice organique azotée.
3. Composé de coordination à base d'un métal de transition (cuivre) et ligand azoté.

Le premier composé étudié, le Tetrakis (μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3O:O,O'$; $\kappa^3O,O':O$; $\kappa^4O:O'$ bis[triaquachloridolanthanum(III)]tetrachloridedihydrate, de formule $[La_2(C_7H_7NO_2)_4Cl_2(H_2O)_6]Cl_4.2H_2O$ est formé par deux atomes centraux La, quatre ligands μ -3-azaniumylbenzoato, six atomes de chlore et huit molécules d'eau. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type N-H...Cl, N-H...O, et O-H_{water}...Cl et des interactions π - π entre les cycles benzéniques.

Le deuxième composé étudié est le Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3O:O,O'$; $\kappa^3O,O':O$; $\kappa^4O:O'$ -bis[tetraquaneodymium(III)]hexachloridetetraydrate, de formule $[Nd_2(C_7H_7NO_2)_4(H_2O)_8]Cl_6.4H_2O$. Il est formé par deux atomes centraux Nd, quatre ligands μ -3-azaniumylbenzoato, douze molécules d'eau et six atomes de chlore libre. La stabilité des édifices cristallins dans les deux complexes est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H_{water}...Cl, N-H...Cl, N-H...O et des interactions π - π entre les cycles benzéniques.

Le troisième complexe caractérisé par diffraction des rayon X est le poly [diaquatetra μ_2 -sulfato-dilanthanum(III)]dihydraté, de formule $[La_2(SO_4)_4(H_2O)_2].2H_2O$. Ce complexe utilisant le ligand **MABA** a été entrepris par des méthodes de synthèses solvothermale. Cependant, la synthèse directe par auto-assemblage en plaçant le ligand et le l'oxyde métallique en solution en présence de l'acide sulfurique n'a pas été concluante. Nous avons pu obtenir au cours des essais la structure du composé $[La_2(SO_4)_3(H_2O)_2].2H_2O$.

Le quatrième composé étudié est le Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)octaaquachloro lanthanum(III)tetrachloridetrihydrate, de formule $[\text{LaCl}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}, 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, 3\text{H}_2\text{O}$. Il est formé par trois types de cations: un cation minéral, deux cations organiques, des anions chlorure et trois molécules d'eau libre. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type $\text{O}-\text{H}_{\text{water}}\dots\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. Les mesures ATG-ATD ont permis de décrire le mécanisme de la décomposition thermique du composé.

Le cinquième composé étudié, en l'occurrence le (4-(diméthylamino)pyridinium)octaaqua erbium(III) tetrachloride hydrate, de formule $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}, (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 4\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ est formé par deux types de cations: une entité minérale, un cation organique, des anions chlorure et une molécule d'eau libre. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type $\text{O}-\text{H}_{\text{water}}\dots\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. L'analyse thermique ATG-ATD a montrée le processus de la décomposition massique du composé. Les mesures magnétiques ont montré que le composé étudié est paramagnétique et présente un état spectroscopique fondamental de $^4\text{I}_{15/2}$ répondant à la loi de Curie Weiss. Il donne une température de Curie Weiss négative $\theta = -22.27^\circ\text{K}$.

Le sixième complexe est le Bis[Bis(4-(diméthylamino)pyridinium)pentaaquadichloro neodymium(III)trichloridehydrate], de formule $[\text{Nd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}], (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_4, \text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$. L'unité asymétrique est formé par trois types de cations: un cation minéral, deux cations organiques, des anions chlorure et une molécule d'eau libre. La résolution structurale à température ambiante et à basse température à mis en évidence la présence d'un désordre qui se manifeste par l'agitation thermique des atomes de carbone et d'azote du cation organique entre deux sites cristallographiques de multiplicité 0.5. La stabilité de l'édifice cristallin dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de types $\text{O}-\text{H}_{\text{water}}\dots\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. L'analyse ATG-ATD a montré le processus de la décomposition thermique du composé. Les mesures magnétiques ont révélé que le composé étudié est paramagnétique et présente un état spectroscopique fondamental de $^4\text{I}_{9/2}$. La courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$ en fonction de la température donne une température de Curie Weiss négative $\theta = -5.752^\circ\text{K}$.

Le septième complexe étudié, le Bis(acetato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)bis[4-(diméthylamino)pyridine- κN]Cuivre (II), de formule $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ est formé par un atome central Cu^{2+} coordonné aux deux ligands *DMAP* en position apicale par l'atome d'azote. La sphère de coordination de l'ion cuivre(II) est complétée par quatre oxygène provenant des unités acétate en position équatoriales.

La stabilité des édifices cristallins est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O. L'analyse thermique ATG-ATD a montré la formation de l'oxyde de Cuivre CuO à 500°C sous azote.

Annexes

Annexe I

**Les positions atomiques et facteur d'agitation
isotropique en (Å)² dans le composé
[La₂(C₇H₇NO₂)₄Cl₂(H₂O)₆]Cl₄.2H₂O**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
C1	0.3737 (5)	0.6180 (2)	0.3817 (5)	0.0270 (9)
C2	0.3278 (4)	0.6773 (2)	0.2831 (5)	0.0265 (9)
C3	0.4148 (5)	0.7263 (2)	0.2812 (5)	0.0325 (10)
H3	0.4985	0.7252	0.3468	0.039*
C4	0.3781 (5)	0.7766 (2)	0.1827 (6)	0.0385 (12)
H4	0.4376	0.8081	0.1791	0.046*
C5	0.2527 (5)	0.7798 (3)	0.0900 (6)	0.0390 (12)
H5	0.2264	0.8140	0.0243	0.047*
C6	0.1667 (5)	0.7324 (3)	0.0949 (5)	0.0347 (11)
C7	0.2016 (5)	0.6809 (2)	0.1899 (5)	0.0304 (10)
H7	0.1417	0.6491	0.1914	0.036*
C8	0.5026 (5)	0.5348 (2)	0.7463 (5)	0.0252 (9)
C9	0.4230 (4)	0.5418 (2)	0.8325 (4)	0.0241 (9)
C10	0.4425 (5)	0.5977 (2)	0.9175 (5)	0.0298 (10)
H10	0.5041	0.6295	0.9208	0.036*
C11	0.3714 (5)	0.6062 (2)	0.9963 (5)	0.0364 (11)
H01	0.3814	0.6450	1.0491	0.044*
C12	0.2846 (5)	0.5575 (2)	0.9982 (5)	0.0320 (10)
H02	0.2373	0.5628	1.0532	0.038*
C13	0.2694 (4)	0.5011 (2)	0.9176 (4)	0.0251 (9)
C14	0.3360 (4)	0.4921 (2)	0.8324 (4)	0.0256 (9)
H14	0.3231	0.4541	0.7767	0.031*
N1	0.0341 (5)	0.7368 (3)	-0.0085 (6)	0.0559 (14)
H1A	0.0143	0.7797	-0.0314	0.084*
H1B	-0.0195	0.7199	0.0271	0.084*
H1C	0.0274	0.7135	-0.0835	0.084*
N2	0.1833 (4)	0.4481 (2)	0.9262 (4)	0.0328 (8)
H2A	0.2289	0.4156	0.9820	0.049*
H2B	0.1402	0.4312	0.8422	0.049*
H2C	0.1282	0.4651	0.9597	0.049*
O1	0.4840 (3)	0.62303 (16)	0.4762 (3)	0.0327 (7)
O2	0.4623 (3)	0.49888 (16)	0.6384 (3)	0.0296 (7)
O1W	0.7267 (4)	0.67276 (18)	0.6974 (4)	0.0509 (11)
H11	0.7442	0.6831	0.7774	0.076*
H21	0.7108	0.7058	0.6392	0.076*
O3	0.3002 (3)	0.56857 (16)	0.3589 (4)	0.0361 (8)
O2W	0.8388 (4)	0.5038 (2)	0.4974 (4)	0.0454 (9)
H12	0.8859	0.4682	0.5280	0.068*
H22	0.8907	0.5301	0.4821	0.068*
O4	0.6072 (3)	0.56602 (17)	0.7855 (3)	0.0331 (8)
O3W	0.7332 (4)	0.63595 (18)	0.4301 (4)	0.0459 (10)
H13	0.7082	0.6667	0.4607	0.069*
H23	0.8087	0.6298	0.4213	0.069*
C11	0.92083 (12)	0.54510 (8)	0.82837 (14)	0.0468 (3)
C12	0.24108 (15)	0.29052 (6)	0.99466 (15)	0.0445 (3)
C13	-0.02500 (13)	0.88440 (7)	-0.13178 (14)	0.0400 (3)
La1	0.67532 (2)	0.552876 (12)	0.58587 (2)	0.02160 (7)

Facteur d'agitation anisotropique dans le composé
[La₂ (C₇H₇NO₂)₄Cl₂ (H₂O)₆]Cl₄ . 2H₂O

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.036 (2)	0.022 (2)	0.030 (2)	0.0100 (18)	0.020 (2)	0.0042 (17)
C2	0.036 (2)	0.0151 (18)	0.033 (2)	0.0062 (17)	0.018 (2)	0.0008 (16)
C3	0.039 (3)	0.026 (2)	0.029 (2)	-0.002 (2)	0.010 (2)	0.0035 (19)
C4	0.044 (3)	0.028 (2)	0.045 (3)	-0.007 (2)	0.019 (2)	0.007 (2)
C5	0.053 (3)	0.029 (2)	0.039 (3)	0.006 (2)	0.022 (3)	0.015 (2)
C6	0.034 (3)	0.036 (3)	0.034 (2)	0.008 (2)	0.013 (2)	0.008 (2)
C7	0.036 (2)	0.024 (2)	0.038 (3)	0.0043 (18)	0.021 (2)	0.0068 (19)
C8	0.037 (2)	0.025 (2)	0.0213 (19)	0.0058 (17)	0.0186 (18)	0.0050 (16)
C9	0.027 (2)	0.026 (2)	0.0230 (19)	-0.0010 (16)	0.0134 (17)	-0.0017 (16)
C10	0.036 (3)	0.025 (2)	0.032 (2)	-0.0046 (19)	0.017 (2)	-0.0048 (18)
C11	0.050 (3)	0.026 (2)	0.042 (3)	-0.006 (2)	0.028 (2)	-0.012 (2)
C12	0.036 (2)	0.032 (2)	0.036 (2)	0.004 (2)	0.023 (2)	-0.004 (2)
C13	0.029 (2)	0.025 (2)	0.025 (2)	-0.0008 (17)	0.0142 (18)	0.0002 (17)
C14	0.031 (2)	0.026 (2)	0.022 (2)	-0.0022 (17)	0.0121 (18)	-0.0050 (16)
N1	0.040 (3)	0.053 (3)	0.066 (3)	0.010 (2)	0.011 (2)	0.029 (3)
N2	0.039 (2)	0.033 (2)	0.033 (2)	-0.0057 (19)	0.0202 (17)	-0.0008 (18)
O1	0.0361 (18)	0.0295 (17)	0.0296 (17)	0.0098 (14)	0.0094 (14)	0.0047 (14)
O2	0.0403 (19)	0.0284 (16)	0.0245 (15)	0.0020 (14)	0.0173 (14)	-0.0037 (13)
O1W	0.085 (3)	0.0282 (19)	0.035 (2)	-0.0070 (19)	0.018 (2)	-0.0013 (16)
O3	0.0395 (19)	0.0224 (16)	0.048 (2)	0.0059 (14)	0.0189 (17)	0.0113 (14)
O2W	0.044 (2)	0.049 (2)	0.053 (2)	0.0137 (18)	0.0309 (19)	0.0096 (19)
O4	0.0356 (18)	0.041 (2)	0.0288 (16)	-0.0065 (15)	0.0194 (14)	-0.0036 (14)
O3W	0.067 (3)	0.0277 (18)	0.065 (3)	-0.0033 (18)	0.050 (2)	0.0008 (17)
Cl1	0.0314 (6)	0.0699 (10)	0.0373 (6)	0.0061 (6)	0.0114 (5)	0.0087 (6)
Cl2	0.0609 (9)	0.0258 (6)	0.0508 (8)	-0.0008 (6)	0.0260 (7)	-0.0036 (5)
Cl3	0.0387 (7)	0.0364 (6)	0.0460 (7)	0.0029 (5)	0.0177 (6)	0.0077 (5)
La1	0.02571 (12)	0.02025 (11)	0.02189 (11)	0.00083 (11)	0.01252 (9)	0.00244 (11)

Distances (Å) interatomique dans le composé
[La₂ (C₇H₇NO₂)₄Cl₂ (H₂O)₆]Cl₄ . 2H₂O

C1—O3	1.249 (6)	C13—N2	1.460 (6)
C1—O1	1.261 (6)	C14—H14	0.9300
C1—C2	1.518 (6)	N1—H1A	0.8900
C2—C7	1.385 (7)	N1—H1B	0.8900
C2—C3	1.390 (6)	N1—H1C	0.8900
C3—C4	1.381 (7)	N2—H2A	0.8900
C3—H3	0.9300	N2—H2B	0.8900
C4—C5	1.376 (8)	N2—H2C	0.8900
C4—H4	0.9300	O1—La1	2.453 (3)
C5—C6	1.369 (7)	O2—La1 ¹	2.484 (3)
C5—H5	0.9300	O2—La1	2.875 (3)
C6—C7	1.374 (6)	O1W—La1	2.618 (4)
C6—N1	1.474 (7)	O1W—H11	0.8086
C7—H7	0.9300	O1W—H21	0.8660
C8—O4	1.255 (6)	O3—La1 ¹	2.472 (3)
C8—O2	1.263 (5)	O2W—La1	2.557 (3)
C8—C9	1.506 (6)	O2W—H12	0.8700
C8—La1	3.047 (4)	O2W—H22	0.8447
C9—C10	1.387 (6)	O4—La1	2.503 (3)

C9—C14	1.392 (6)	O3W—La1	2.575 (3)
C10—C11	1.367 (6)	O3W—H13	0.7901
C10—H10	0.9300	O3W—H23	0.9015
C11—C12	1.383 (7)	Cl1—La1	2.9545 (13)
C11—H01	0.9300	La1—O3 ⁱ	2.472 (3)
C12—C13	1.372 (6)	La1—O2 ⁱ	2.484 (3)
C12—H02	0.9300	La1—La1 ⁱ	4.2245 (5)
C13—C14	1.383 (6)		

Code de symétrie : (i) : $-x+1, -y+1, -z+1$.

Angle de liaison (°) dans le composé
[La₂(C₇H₇NO₂)₄Cl₂(H₂O)₆]Cl₄.2H₂O

O3—C1—O1	126.5 (4)	C1—O3—La1 ⁱ	135.8 (3)
O3—C1—C2	116.9 (4)	La1—O2W—H12	127.0
O1—C1—C2	116.6 (4)	La1—O2W—H22	119.0
C7—C2—C3	119.7 (4)	H12—O2W—H22	101.6
C7—C2—C1	120.5 (4)	C8—O4—La1	103.3 (3)
C3—C2—C1	119.7 (4)	La1—O3W—H13	91.2
C4—C3—C2	120.5 (5)	La1—O3W—H23	117.3
C4—C3—H3	119.7	H13—O3W—H23	130.3
C2—C3—H3	119.7	O1—La1—O3 ⁱ	131.54 (12)
C5—C4—C3	119.4 (5)	O1—La1—O2 ⁱ	71.07 (11)
C5—C4—H4	120.3	O3 ⁱ —La1—O2 ⁱ	77.85 (12)
C3—C4—H4	120.3	O1—La1—O4	80.34 (11)
C6—C5—C4	119.6 (5)	O3 ⁱ —La1—O4	87.11 (12)
C6—C5—H5	120.2	O2 ⁱ —La1—O4	123.36 (11)
C4—C5—H5	120.2	O1—La1—O2W	132.54 (12)
C5—C6—C7	122.0 (5)	O3 ⁱ —La1—O2W	71.41 (12)
C5—C6—N1	117.8 (5)	O2 ⁱ —La1—O2W	77.07 (12)
C7—C6—N1	120.1 (5)	O4—La1—O2W	147.12 (12)
C6—C7—C2	118.6 (5)	O1—La1—O3W	74.48 (12)
C6—C7—H7	120.7	O3 ⁱ —La1—O3W	137.80 (12)
C2—C7—H7	120.7	O2 ⁱ —La1—O3W	83.47 (12)
O4—C8—O2	122.7 (4)	O4—La1—O3W	134.14 (11)
O4—C8—C9	117.6 (4)	O2W—La1—O3W	67.65 (12)
O2—C8—C9	119.7 (4)	O1—La1—O1W	72.27 (13)
O4—C8—La1	53.1 (2)	O3 ⁱ —La1—O1W	142.99 (13)
O2—C8—La1	70.1 (2)	O2 ⁱ —La1—O1W	138.47 (12)
C9—C8—La1	167.6 (3)	O4—La1—O1W	67.64 (12)
C10—C9—C14	120.4 (4)	O2W—La1—O1W	116.19 (14)
C10—C9—C8	118.3 (4)	O3W—La1—O1W	68.43 (12)
C14—C9—C8	121.3 (4)	O1—La1—O2	69.52 (10)
C11—C10—C9	120.1 (4)	O3 ⁱ —La1—O2	67.52 (10)
C11—C10—H10	120.0	O2 ⁱ —La1—O2	76.19 (10)
C9—C10—H10	120.0	O4—La1—O2	47.91 (10)
C10—C11—C12	120.5 (4)	O2W—La1—O2	134.59 (11)
C10—C11—H01	119.7	O3W—La1—O2	142.73 (12)
C12—C11—H01	119.7	O1W—La1—O2	108.19 (12)
C13—C12—C11	118.9 (4)	O1—La1—Cl1	142.89 (9)
C13—C12—H02	120.5	O3 ⁱ —La1—Cl1	76.39 (9)
C11—C12—H02	120.5	O2 ⁱ —La1—Cl1	145.93 (8)
C12—C13—C14	122.1 (4)	O4—La1—Cl1	77.14 (9)
C12—C13—N2	118.6 (4)	O2W—La1—Cl1	73.83 (10)
C14—C13—N2	119.2 (4)	O3W—La1—Cl1	101.19 (10)
C13—C14—C9	117.9 (4)	O1W—La1—Cl1	72.00 (10)

C13—C14—H14	121.0	O2—La1—Cl1	113.19 (7)
C9—C14—H14	121.0	O1—La1—C8	71.87 (12)
C6—N1—H1A	109.5	O3 ¹ —La1—C8	78.12 (12)
C6—N1—H1B	109.5	O2 ¹ —La1—C8	99.88 (12)
H1A—N1—H1B	109.5	O4—La1—C8	23.63 (12)
C6—N1—H1C	109.5	O2W—La1—C8	149.37 (12)
H1A—N1—H1C	109.5	O3W—La1—C8	142.86 (12)
H1B—N1—H1C	109.5	O1W—La1—C8	86.58 (13)
C13—N2—H2A	109.5	O2—La1—C8	24.41 (10)
C13—N2—H2B	109.5	Cl1—La1—C8	96.26 (9)
H2A—N2—H2B	109.5	O1—La1—La1 ¹	64.61 (8)
C13—N2—H2C	109.5	O3 ¹ —La1—La1 ¹	67.42 (9)
H2A—N2—H2C	109.5	O2 ¹ —La1—La1 ¹	41.37 (7)
H2B—N2—H2C	109.5	O4—La1—La1 ¹	82.37 (8)
C1—O1—La1	138.4 (3)	O2W—La1—La1 ¹	110.25 (10)
C8—O2—La1 ¹	163.2 (3)	O3W—La1—La1 ¹	118.34 (10)
C8—O2—La1	85.4 (3)	O1W—La1—La1 ¹	130.75 (10)
La1 ¹ —O2—La1	103.81 (10)	O2—La1—La1 ¹	34.82 (6)
La1—O1W—H11	128.0	Cl1—La1—La1 ¹	139.03 (3)
La1—O1W—H21	115.2	C8—La1—La1 ¹	58.74 (9)
H11—O1W—H21	116.0		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Annexe II

**Les positions atomiques et facteur d'agitation isotopique
(Å)² dans le composé
[Nd₂(C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆.4H₂O**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}	Occ. (<1)
Nd1	0.67791 (2)	0.47629 (1)	0.58312 (3)	0.0236 (1)	
O1	0.5246 (3)	0.48149 (15)	0.3573 (4)	0.0328 (10)	
O1W	0.8553 (3)	0.53988 (16)	0.7384 (4)	0.0470 (13)	
O2	0.5576 (2)	0.38174 (14)	0.5941 (4)	0.0338 (12)	
O2W	0.7992 (3)	0.51554 (18)	0.4499 (5)	0.0522 (14)	
O3	0.6299 (3)	0.59263 (14)	0.5323 (4)	0.0318 (10)	
O3W	0.7348 (3)	0.37860 (16)	0.4667 (5)	0.0516 (16)	
O4	0.6548 (3)	0.50923 (15)	0.7970 (4)	0.0336 (13)	
O4W	0.8127 (3)	0.40099 (16)	0.7663 (5)	0.0518 (16)	
N1	0.1193 (4)	0.2246 (2)	0.5525 (7)	0.063 (2)	
N2	0.2428 (3)	0.5776 (2)	0.9569 (5)	0.0432 (16)	
C1	0.4479 (4)	0.36950 (19)	0.5480 (5)	0.0264 (14)	
C2	0.4066 (4)	0.30648 (19)	0.5946 (5)	0.0265 (14)	
C3	0.4840 (4)	0.2636 (2)	0.6904 (6)	0.0334 (16)	
C4	0.4435 (5)	0.2104 (2)	0.7436 (6)	0.0422 (18)	
C5	0.3240 (5)	0.1978 (2)	0.7016 (7)	0.0450 (19)	
C6	0.2491 (4)	0.2391 (2)	0.6034 (7)	0.0410 (18)	
C7	0.2861 (4)	0.2928 (2)	0.5493 (6)	0.0354 (16)	
C8	0.5479 (4)	0.5265 (2)	0.7622 (5)	0.0258 (14)	
C9	0.5114 (4)	0.5576 (2)	0.8680 (5)	0.0266 (14)	
C10	0.5955 (4)	0.5888 (2)	0.9817 (6)	0.0315 (14)	
C11	0.5631 (4)	0.6181 (2)	1.0799 (6)	0.0391 (19)	
C12	0.4470 (4)	0.6159 (2)	1.0698 (6)	0.0410 (19)	
C13	0.3648 (4)	0.5835 (2)	0.9597 (6)	0.0332 (14)	
C14	0.3941 (4)	0.5556 (2)	0.8575 (6)	0.0300 (14)	
O5W	0.9028 (5)	0.6248 (3)	0.3390 (7)	0.126 (3)	
Cl1	0.08111 (11)	0.07403 (8)	0.44309 (19)	0.0593 (6)	
Cl2	0.93715 (13)	0.40966 (10)	0.3509 (2)	0.0708 (7)	
Cl3A	0.8142 (3)	0.22254 (14)	0.4682 (4)	0.0718 (12)	0.750
O6WA	0.0280 (8)	0.2247 (5)	0.7815 (11)	0.081 (4)	0.720
Cl3B	0.7983 (15)	0.2369 (6)	0.5423 (16)	0.068 (5)	0.150
Cl3C	0.8035 (14)	0.2679 (7)	0.731 (3)	0.076 (8)	0.100
O6WB	0.042 (2)	0.2654 (13)	0.750 (3)	0.101 (11)	0.280
H01	0.67440	0.58980	0.99080	0.0380*	
H1A	0.09130	0.23580	0.61660	0.0940*	
H1B	0.10720	0.18090	0.53370	0.0940*	
H1C	0.08210	0.24840	0.47680	0.0940*	
H2	0.61980	0.63960	1.15420	0.0470*	
H02	0.42470	0.63590	1.13640	0.0490*	
H2A	0.23900	0.54320	1.00940	0.0650*	
H2B	0.19280	0.57050	0.87110	0.0650*	
H2C	0.22310	0.61540	0.98840	0.0650*	
H3	0.56510	0.27100	0.71920	0.0400*	
H04	0.33630	0.53550	0.78210	0.0360*	
H4	0.49720	0.18260	0.80860	0.0500*	
H5	0.29540	0.16250	0.73860	0.0540*	
H7	0.23170	0.31980	0.48320	0.0420*	
H11	0.92430	0.55420	0.72050	0.0700*	

H12	0.84330	0.56120	0.48200	0.0790*	
H13	0.78720	0.38670	0.42090	0.0770*	
H14	0.79880	0.35900	0.77100	0.0500*	
H21	0.87730	0.53200	0.81700	0.0700*	
H22	0.83660	0.47750	0.44180	0.0790*	
H23	0.74080	0.34060	0.49470	0.0770*	
H24	0.88800	0.41770	0.81750	0.0500*	
H15W	0.94470	0.63530	0.29310	0.1890*	
H25W	0.86390	0.65960	0.34420	0.1890*	

**Facteur d'agitation anisotropique dans le composé
[Nd₂(C₇H₇NO₂)₄(H₂O)₈]Cl₆·4H₂O**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.0204 (1)	0.0285 (1)	0.0211 (2)	-0.0019 (1)	0.0066 (1)	-0.0007 (1)
O1	0.0360 (16)	0.0417 (17)	0.019 (2)	-0.0037 (14)	0.0085 (16)	-0.0053 (16)
O1W	0.0292 (16)	0.069 (2)	0.037 (3)	-0.0175 (15)	0.0057 (18)	-0.0001 (19)
O2	0.0273 (15)	0.0316 (16)	0.040 (3)	-0.0036 (12)	0.0097 (16)	0.0021 (15)
O2W	0.064 (2)	0.054 (2)	0.052 (3)	-0.0250 (18)	0.037 (2)	-0.020 (2)
O3	0.0314 (15)	0.0278 (15)	0.031 (2)	-0.0023 (12)	0.0057 (16)	-0.0001 (14)
O3W	0.073 (2)	0.0372 (19)	0.064 (4)	0.0064 (17)	0.048 (3)	0.0026 (19)
O4	0.0321 (16)	0.0421 (18)	0.028 (3)	0.0005 (13)	0.0129 (17)	-0.0040 (15)
O4W	0.0349 (17)	0.047 (2)	0.056 (4)	0.0004 (15)	-0.003 (2)	0.007 (2)
N1	0.047 (3)	0.061 (3)	0.082 (6)	-0.023 (2)	0.026 (3)	0.004 (3)
N2	0.041 (2)	0.055 (3)	0.041 (3)	0.0043 (19)	0.024 (2)	-0.002 (2)
C1	0.035 (2)	0.0224 (19)	0.025 (3)	-0.0056 (16)	0.015 (2)	-0.0054 (18)
C2	0.031 (2)	0.025 (2)	0.024 (3)	-0.0044 (16)	0.011 (2)	-0.0034 (18)
C3	0.037 (2)	0.028 (2)	0.031 (4)	-0.0027 (17)	0.008 (2)	-0.007 (2)
C4	0.059 (3)	0.028 (2)	0.034 (4)	0.000 (2)	0.011 (3)	0.003 (2)
C5	0.059 (3)	0.035 (3)	0.045 (4)	-0.010 (2)	0.024 (3)	0.006 (2)
C6	0.037 (2)	0.041 (3)	0.050 (4)	-0.012 (2)	0.022 (3)	-0.008 (3)
C7	0.032 (2)	0.032 (2)	0.040 (4)	-0.0040 (18)	0.011 (2)	0.000 (2)
C8	0.032 (2)	0.0269 (19)	0.019 (3)	-0.0076 (18)	0.010 (2)	-0.005 (2)
C9	0.036 (2)	0.026 (2)	0.017 (3)	0.0001 (17)	0.009 (2)	0.0003 (18)
C10	0.032 (2)	0.037 (2)	0.025 (3)	0.0012 (18)	0.010 (2)	-0.004 (2)
C11	0.045 (3)	0.045 (3)	0.026 (4)	-0.006 (2)	0.012 (3)	-0.016 (2)
C12	0.051 (3)	0.045 (3)	0.028 (4)	0.007 (2)	0.016 (3)	-0.010 (2)
C13	0.034 (2)	0.037 (2)	0.031 (3)	0.0070 (19)	0.015 (2)	0.003 (2)
C14	0.034 (2)	0.033 (2)	0.021 (3)	-0.0010 (18)	0.008 (2)	-0.001 (2)
O5W	0.140 (5)	0.124 (5)	0.118 (7)	0.037 (4)	0.052 (5)	0.024 (5)
Cl1	0.0401 (7)	0.0667 (9)	0.0549 (13)	-0.0080 (6)	-0.0009 (8)	0.0083 (8)
Cl2	0.0441 (8)	0.1218 (14)	0.0541 (14)	-0.0135 (8)	0.0270 (9)	-0.0161 (11)
Cl3A	0.0611 (13)	0.0457 (14)	0.099 (3)	-0.0090 (11)	0.0190 (19)	0.0111 (15)
O6WA	0.058 (4)	0.129 (8)	0.060 (7)	0.000 (5)	0.027 (5)	-0.006 (6)
Cl3B	0.093 (10)	0.023 (5)	0.056 (11)	0.000 (5)	-0.008 (9)	0.007 (5)
Cl3C	0.071 (10)	0.042 (8)	0.12 (2)	0.013 (7)	0.042 (12)	0.001 (9)
O6WB	0.086 (15)	0.15 (2)	0.07 (2)	0.007 (16)	0.034 (14)	0.029 (18)

Distances (Å) interatomique dans le composé
[Nd₂ (C₇H₇NO₂)₄ (H₂O)₈] Cl₆ · 4H₂O

Nd1—O1	2.411 (4)	N1—H1A	0.8900
Nd1—O1W	2.506 (4)	N2—H2A	0.8900
Nd1—O2	2.410 (3)	N2—H2B	0.8900
Nd1—O2W	2.510 (4)	N2—H2C	0.8900
Nd1—O3	2.394 (3)	C1—C2	1.498 (6)
Nd1—O3W	2.525 (4)	C2—C3	1.384 (7)
Nd1—O4	2.458 (4)	C2—C7	1.389 (7)
Nd1—O4W	2.504 (4)	C3—C4	1.371 (7)
Nd1—O1 ⁱ	2.886 (4)	C4—C5	1.375 (9)
O1—C8 ⁱ	1.246 (6)	C5—C6	1.365 (8)
O2—C1	1.262 (6)	C6—C7	1.362 (7)
O3—C1 ⁱ	1.255 (6)	C8—C9	1.479 (7)
O4—C8	1.260 (6)	C9—C14	1.391 (8)
O1W—H11	0.9700	C9—C10	1.394 (7)
O1W—H21	0.7800	C10—C11	1.366 (8)
O2W—H12	1.0400	C11—C12	1.378 (8)
O2W—H22	0.9000	C12—C13	1.374 (8)
O3W—H23	0.8000	C13—C14	1.370 (8)
O3W—H13	0.9500	C3—H3	0.9300
O4W—H14	0.8600	C4—H4	0.9300
O4W—H24	0.9300	C5—H5	0.9300
O5W—H25W	0.8500	C7—H7	0.9300
O5W—H15W	0.8500	C10—H01	0.9300
N1—C6	1.494 (8)	C11—H2	0.9300
N2—C13	1.479 (7)	C12—H02	0.9300
N1—H1C	0.8900	C14—H04	0.9300
N1—H1B	0.8900		

Codes de symétries: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Angle de Liaisons (°) dans le composé
[Nd₂ (C₇H₇NO₂)₄ (H₂O)₈] Cl₆ · 4H₂O

O1—Nd1—O1W	141.27 (11)	C6—N1—H1C	109.00
O1—Nd1—O2	79.67 (12)	C6—N1—H1A	110.00
O1—Nd1—O2W	80.61 (14)	C6—N1—H1B	109.00
O1—Nd1—O3	72.82 (12)	H1A—N1—H1B	109.00
O1—Nd1—O3W	78.87 (13)	H1B—N1—H1C	109.00
O1—Nd1—O4	125.33 (13)	H1A—N1—H1C	110.00
O1—Nd1—O4W	145.66 (11)	H2B—N2—H2C	110.00
O1—Nd1—O1 ⁱ	78.04 (12)	H2A—N2—H2B	109.00
O1W—Nd1—O2	138.75 (12)	C13—N2—H2A	109.00
O1W—Nd1—O2W	70.36 (14)	C13—N2—H2B	109.00
O1W—Nd1—O3	74.80 (12)	H2A—N2—H2C	109.00
O1W—Nd1—O3W	112.16 (13)	C13—N2—H2C	110.00
O1W—Nd1—O4	68.64 (13)	O2—C1—C2	118.2 (4)
O1W—Nd1—O4W	69.11 (12)	O2—C1—O3 ⁱ	124.5 (4)
O1 ⁱ —Nd1—O1W	108.03 (11)	O3 ⁱ —C1—C2	117.4 (4)
O2—Nd1—O2W	139.79 (12)	C3—C2—C7	118.2 (4)
O2—Nd1—O3	131.34 (12)	C1—C2—C3	122.1 (5)

O2—Nd1—O3W	72.96 (12)	C1—C2—C7	119.5 (4)
O2—Nd1—O4	83.30 (12)	C2—C3—C4	121.4 (5)
O2—Nd1—O4W	74.50 (12)	C3—C4—C5	120.5 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O2	68.41 (9)	C4—C5—C6	117.4 (5)
O2W—Nd1—O3	73.81 (13)	N1—C6—C5	118.2 (5)
O2W—Nd1—O3W	69.04 (12)	N1—C6—C7	118.2 (5)
O2W—Nd1—O4	136.16 (13)	C5—C6—C7	123.7 (5)
O2W—Nd1—O4W	105.19 (14)	C2—C7—C6	118.8 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O2W	139.46 (11)	O1 ⁱ —C8—O4	121.5 (5)
O3—Nd1—O3W	136.17 (14)	O1 ⁱ —C8—C9	120.9 (5)
O3—Nd1—O4	81.11 (12)	O4—C8—C9	117.6 (4)
O3—Nd1—O4W	141.52 (13)	C10—C9—C14	118.9 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O3	67.12 (11)	C8—C9—C14	121.2 (4)
O3W—Nd1—O4	142.60 (12)	C8—C9—C10	120.0 (5)
O3W—Nd1—O4W	72.23 (14)	C9—C10—C11	120.7 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O3W	137.75 (11)	C10—C11—C12	120.5 (5)
O4—Nd1—O4W	73.83 (13)	C11—C12—C13	118.8 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O4	47.46 (12)	N2—C13—C14	120.5 (5)
O1 ⁱ —Nd1—O4W	111.90 (12)	C12—C13—C14	122.0 (5)
Nd1—O1—Nd1 ⁱ	101.96 (13)	N2—C13—C12	117.6 (5)
Nd1—O1—C8 ⁱ	169.3 (3)	C9—C14—C13	119.2 (5)
Nd1 ⁱ —O1—C8 ⁱ	85.2 (3)	C2—C3—H3	119.00
Nd1—O2—C1	134.9 (3)	C4—C3—H3	119.00
Nd1—O3—C1 ⁱ	142.0 (3)	C5—C4—H4	120.00
Nd1—O4—C8	105.5 (3)	C3—C4—H4	120.00
H11—O1W—H21	107.00	C4—C5—H5	121.00
Nd1—O1W—H11	128.00	C6—C5—H5	121.00
Nd1—O1W—H21	117.00	C6—C7—H7	121.00
H12—O2W—H22	123.00	C2—C7—H7	121.00
Nd1—O2W—H22	102.00	C9—C10—H01	120.00
Nd1—O2W—H12	115.00	C11—C10—H01	120.00
Nd1—O3W—H23	123.00	C12—C11—H2	120.00
H13—O3W—H23	111.00	C10—C11—H2	120.00
Nd1—O3W—H13	118.00	C11—C12—H02	121.00
Nd1—O4W—H24	117.00	C13—C12—H02	121.00
H14—O4W—H24	119.00	C9—C14—H04	120.00
Nd1—O4W—H14	123.00	C13—C14—H04	120.00
H15W—O5W—H25W	108.00		

Codes de symétries: (i) $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$.

Angle de torsion (°) dans le composé
[Nd₂ (C₇H₇NO₂)₄ (H₂O)₈] Cl₆ · 4H₂O

O1W—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	-103.98 (19)	O4W—Nd1—O4—C8	-146.0 (3)
O2—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	69.90 (11)	O1 ⁱ —Nd1—O4—C8	-3.6 (2)
O2W—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	-145.32 (12)	Nd1—O1 ⁱ —C8—C9	173.3 (4)
O3—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	-69.49 (12)	Nd1—O1 ⁱ —C8—O4	-5.9 (4)
O3W—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	144.37 (13)	Nd1—O2—C1—O3 ⁱ	6.6 (8)
O4—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	-4.17 (16)	Nd1—O2—C1—C2	-171.7 (3)
O4W—Nd1—O1—Nd1 ⁱ	111.5 (2)	Nd1 ⁱ —O3 ⁱ —C1—C2	142.4 (4)
O1 ⁱ —Nd1—O1—Nd1 ⁱ	0.00 (9)	Nd1 ⁱ —O3 ⁱ —C1—O2	-35.9 (9)
O1 ⁱ —Nd1 ⁱ —O1—Nd1	0.00 (11)	Nd1—O4—C8—O1 ⁱ	7.1 (5)
O1W ⁱ —Nd1 ⁱ —O1—Nd1	-140.33 (11)	Nd1—O4—C8—C9	-172.1 (3)
O2 ⁱ —Nd1 ⁱ —O1—Nd1	83.50 (13)	O3 ⁱ —C1—C2—C7	-0.6 (7)

O2W ⁱ -Nd1 ⁱ -O1-Nd1	-59.7 (2)	O2-C1-C2-C7	177.8 (5)
O3 ⁱ -Nd1 ⁱ -O1-Nd1	-76.21 (13)	O2-C1-C2-C3	3.0 (7)
O3W ⁱ -Nd1 ⁱ -O1-Nd1	58.2 (2)	O3 ⁱ -C1-C2-C3	-175.4 (5)
O4 ⁱ -Nd1 ⁱ -O1-Nd1	-175.39 (17)	C1-C2-C3-C4	172.4 (5)
O4W ⁱ -Nd1 ⁱ -O1-Nd1	145.54 (12)	C1-C2-C7-C6	-173.3 (5)
O1-Nd1-O2-C1	-36.4 (4)	C7-C2-C3-C4	-2.4 (8)
O1W-Nd1-O2-C1	137.8 (4)	C3-C2-C7-C6	1.7 (7)
O2W-Nd1-O2-C1	-98.2 (5)	C2-C3-C4-C5	0.7 (8)
O3-Nd1-O2-C1	19.5 (5)	C3-C4-C5-C6	1.6 (8)
O3W-Nd1-O2-C1	-117.8 (5)	C4-C5-C6-N1	177.7 (5)
O4-Nd1-O2-C1	91.4 (4)	C4-C5-C6-C7	-2.4 (9)
O4W-Nd1-O2-C1	166.5 (5)	C5-C6-C7-C2	0.7 (9)
O1 ⁱ -Nd1-O2-C1	44.7 (4)	N1-C6-C7-C2	-179.3 (5)
O1-Nd1-O3-C1 ⁱ	15.9 (5)	O4-C8-C9-C10	23.0 (6)
O1W-Nd1-O3-C1 ⁱ	174.4 (6)	O1 ⁱ -C8-C9-C14	24.7 (6)
O2-Nd1-O3-C1 ⁱ	-42.6 (6)	O4-C8-C9-C14	-156.1 (4)
O2W-Nd1-O3-C1 ⁱ	100.9 (6)	O1 ⁱ -C8-C9-C10	-156.2 (4)
O3W-Nd1-O3-C1 ⁱ	68.0 (6)	C8-C9-C10-C11	179.6 (4)
O4-Nd1-O3-C1 ⁱ	-115.5 (6)	C14-C9-C10-C11	-1.3 (7)
O4W-Nd1-O3-C1 ⁱ	-165.0 (5)	C8-C9-C14-C13	178.3 (4)
O1 ⁱ -Nd1-O3-C1 ⁱ	-68.1 (6)	C10-C9-C14-C13	-0.8 (6)
O1-Nd1-O4-C8	2.0 (3)	C9-C10-C11-C12	1.5 (7)
O1W-Nd1-O4-C8	140.5 (3)	C10-C11-C12-C13	0.3 (7)
O2-Nd1-O4-C8	-70.3 (3)	C11-C12-C13-N2	175.6 (4)
O2W-Nd1-O4-C8	118.7 (3)	C11-C12-C13-C14	-2.5 (7)
O3-Nd1-O4-C8	63.5 (3)	N2-C13-C14-C9	-175.3 (4)
O3W-Nd1-O4-C8	-120.5 (3)	C12-C13-C14-C9	2.7 (7)

Codes de symétries: (i) $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$.

Annexe III

Les positions atomiques et facteur d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	Uiso*/Ueq
La1	0.71684 (3)	0.839394 (18)	0.248317 (19)	0.01088 (8)
S1	0.74126 (12)	1.09163 (8)	0.42793 (8)	0.01198 (15)
S2	0.70610 (12)	0.91271 (8)	-0.02026 (8)	0.01162 (15)
O1	0.6086 (4)	1.0290 (3)	-0.1156 (3)	0.0182 (5)
O2	0.8104 (5)	0.8337 (3)	-0.0601 (3)	0.0193 (5)
O3	0.8536 (4)	0.9585 (3)	0.1310 (3)	0.0159 (5)
O8	0.9055 (4)	1.1402 (3)	0.5727 (3)	0.0186 (5)
O4	0.5597 (4)	0.8301 (3)	-0.0222 (3)	0.0192 (5)
O7	0.5668 (4)	1.1797 (3)	0.3641 (3)	0.0233 (6)
O6	0.6872 (4)	0.9516 (3)	0.4347 (3)	0.0188 (5)
O5	0.8060 (4)	1.0870 (3)	0.3387 (3)	0.0195 (5)
O1W	0.8712 (5)	0.6536 (3)	0.2060 (3)	0.0247 (6)
O2W	0.2573 (6)	0.6462 (4)	-0.2299 (4)	0.0328 (7)
H12	0.295 (9)	0.639 (7)	-0.281 (6)	0.049*
H22	0.130 (2)	0.657 (7)	-0.283 (6)	0.049*
H11	0.9656	0.6164	0.2642	0.05*
H21	0.8393	0.6373	0.1383	0.05*

Facteur d'agitation anisotropique dans le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
La1	0.01135 (11)	0.01015 (11)	0.01149 (11)	-0.00036 (5)	0.00729 (9)	-0.00027 (5)
S1	0.0109 (3)	0.0113 (3)	0.0118 (3)	0.0009 (2)	0.0061 (3)	-0.0006 (2)
S2	0.0121 (3)	0.0114 (3)	0.0104 (3)	0.0008 (3)	0.0066 (3)	0.0000 (2)
O1	0.0218 (12)	0.0144 (11)	0.0176 (11)	0.0055 (9)	0.0118 (10)	0.0056 (9)
O2	0.0219 (13)	0.0211 (13)	0.0183 (13)	0.0037 (9)	0.0142 (12)	-0.0012 (9)
O3	0.0159 (11)	0.0165 (11)	0.0115 (10)	-0.0037 (9)	0.0067 (9)	-0.0028 (9)
O8	0.0144 (12)	0.0213 (12)	0.0144 (11)	-0.0010 (10)	0.0061 (10)	-0.0042 (10)
O4	0.0182 (12)	0.0217 (13)	0.0177 (12)	-0.0059 (9)	0.0112 (11)	-0.0016 (9)
O7	0.0141 (12)	0.0211 (13)	0.0223 (13)	0.0071 (10)	0.0052 (11)	-0.0024 (10)
O6	0.0243 (13)	0.0147 (11)	0.0177 (12)	-0.0031 (10)	0.0132 (11)	-0.0004 (9)
O5	0.0249 (13)	0.0185 (12)	0.0214 (12)	-0.0021 (10)	0.0175 (11)	-0.0016 (10)
O1W	0.0296 (15)	0.0228 (14)	0.0179 (13)	0.0129 (11)	0.0129 (12)	0.0012 (10)
O2W	0.0328 (17)	0.0340 (19)	0.0384 (18)	-0.0033 (14)	0.0256 (16)	-0.0005 (14)

Distances (Å) interatomique dans le composé
[La₂(SO₄)₃(H₂O)₂].2H₂O

La1—O7 ⁱ	2.473 (3)	S1—O8	1.470 (3)
La1—O1W	2.497 (3)	S1—O5	1.471 (3)
La1—O8 ⁱⁱ	2.521 (3)	S1—O6	1.489 (3)
La1—O1 ⁱⁱⁱ	2.534 (3)	S2—O1	1.467 (3)
La1—O2 ^{iv}	2.564 (3)	S2—O2	1.469 (3)
La1—O3	2.597 (3)	S2—O4	1.479 (3)
La1—O5	2.612 (3)	S2—O3	1.489 (3)
La1—O4	2.615 (3)	O1—La1 ⁱⁱⁱ	2.534 (3)
La1—O6	2.637 (3)	O2—La1 ^v	2.564 (3)
La1—S1	3.2268 (9)	O8—La1 ⁱⁱ	2.521 (3)
La1—S2	3.2312 (9)	O7—La1 ^{vi}	2.473 (3)
S1—O7	1.464 (3)		

Angle de liaison (°) dans le composé [La₂(SO₄)₄(H₂O)₂].2H₂O

O7 ⁱ —La1—O1W	82.46 (12)	O5—La1—S1	26.62 (6)
O7 ⁱ —La1—O8 ⁱⁱ	143.79 (10)	O4—La1—S1	128.26 (6)
O1W—La1—O8 ⁱⁱ	71.35 (10)	O6—La1—S1	27.10 (6)
O7 ⁱ —La1—O1 ⁱⁱⁱ	71.33 (10)	O7 ⁱ —La1—S2	101.06 (8)
O1W—La1—O1 ⁱⁱⁱ	139.83 (10)	O1W—La1—S2	70.24 (8)
O8 ⁱⁱ —La1—O1 ⁱⁱⁱ	143.58 (9)	O8 ⁱⁱ —La1—S2	93.28 (7)
O7 ⁱ —La1—O2 ^{iv}	72.89 (10)	O1 ⁱⁱⁱ —La1—S2	85.23 (6)
O1W—La1—O2 ^{iv}	76.67 (10)	O2 ^{iv} —La1—S2	146.89 (7)
O8 ⁱⁱ —La1—O2 ^{iv}	76.98 (10)	O3—La1—S2	26.89 (5)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—O2 ^{iv}	121.21 (9)	O5—La1—S2	90.98 (6)
O7 ⁱ —La1—O3	127.89 (10)	O4—La1—S2	26.75 (6)
O1W—La1—O3	76.31 (10)	O6—La1—S2	141.35 (6)
O8 ⁱⁱ —La1—O3	70.10 (9)	S1—La1—S2	115.60 (2)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—O3	96.10 (9)	O7—S1—O8	109.03 (17)
O2 ^{iv} —La1—O3	142.55 (9)	O7—S1—O5	110.83 (18)
O7 ⁱ —La1—O5	140.11 (10)	O8—S1—O5	110.53 (17)
O1W—La1—O5	137.05 (10)	O7—S1—O6	110.21 (18)
O8 ⁱⁱ —La1—O5	71.65 (9)	O8—S1—O6	110.18 (16)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—O5	72.00 (9)	O5—S1—O6	106.03 (16)
O2 ^{iv} —La1—O5	114.84 (9)	O7—S1—La1	119.80 (12)
O3—La1—O5	71.20 (8)	O8—S1—La1	131.17 (12)
O7 ⁱ —La1—O4	74.45 (10)	O5—S1—La1	52.68 (11)
O1W—La1—O4	69.69 (10)	O6—S1—La1	53.80 (11)
O8 ⁱⁱ —La1—O4	116.77 (9)	O1—S2—O2	109.66 (16)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—O4	74.19 (9)	O1—S2—O4	111.43 (17)
O2 ^{iv} —La1—O4	135.44 (9)	O2—S2—O4	111.49 (17)
O3—La1—O4	53.63 (8)	O1—S2—O3	109.84 (16)
O5—La1—O4	109.69 (9)	O2—S2—O3	109.55 (16)
O7 ⁱ —La1—O6	99.12 (10)	O4—S2—O3	104.76 (16)
O1W—La1—O6	145.42 (9)	O1—S2—La1	126.97 (12)
O8 ⁱⁱ —La1—O6	89.45 (9)	O2—S2—La1	123.32 (12)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—O6	70.56 (9)	O4—S2—La1	52.72 (11)
O2 ^{iv} —La1—O6	70.99 (9)	O3—S2—La1	52.08 (10)
O3—La1—O6	124.72 (8)	S2—O1—La1 ⁱⁱⁱ	139.78 (17)
O5—La1—O6	53.55 (8)	S2—O2—La1 ^v	137.34 (18)
O4—La1—O6	144.29 (9)	S2—O3—La1	101.03 (13)

O7 ⁱ —La1—S1	120.04 (8)	S1—O8—La1 ⁱⁱ	142.90 (17)
O1W—La1—S1	152.69 (8)	S2—O4—La1	100.53 (14)
O8 ⁱⁱ —La1—S1	81.53 (7)	S1—O7—La1 ^{vi}	176.0 (2)
O1 ⁱⁱⁱ —La1—S1	66.72 (7)	S1—O6—La1	99.10 (13)
O2 ^{iv} —La1—S1	94.46 (7)	S1—O5—La1	100.70 (14)
O3—La1—S1	97.79 (6)		

Code de symétrie : (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z$; (iv) $x, -y+3/2, z+1/2$; (v) $x, -y+3/2, z-1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$.

Angle de torsion(°) dans le composé $[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O7—La1—S1—O7 ^{vi}	-51.00 (19)	O4—La1—O1—S2 ⁱⁱⁱ	-58.1 (2)
O1W—La1—S1—O7 ^{vi}	166.8 (2)	O6—La1—O1—S2 ⁱⁱⁱ	116.0 (3)
O8—La1—S1—O7 ^{vi}	160.09 (18)	S1—La1—O1—S2 ⁱⁱⁱ	87.2 (2)
O1—La1—S1—O7 ^{vi}	-1.66 (18)	S2—La1—O1—S2 ⁱⁱⁱ	-33.3 (2)
O2—La1—S1—O7 ^{vi}	-123.80 (18)	O7—La1—O2—S2 ^{iv}	-34.4 (2)
O3—La1—S1—O7 ^{vi}	91.67 (18)	O1W—La1—O2—S2 ^{iv}	-120.5 (3)
O5—La1—S1—O7 ^{vi}	94.5 (2)	O8—La1—O2—S2 ^{iv}	165.9 (3)
O4—La1—S1—O7 ^{vi}	42.55 (19)	O1—La1—O2—S2 ^{iv}	20.3 (3)
O6—La1—S1—O7 ^{vi}	-94.2 (2)	O3—La1—O2—S2 ^{iv}	-165.32 (19)
S2—La1—S1—O7 ^{vi}	70.51 (17)	O5—La1—O2—S2 ^{iv}	103.5 (2)
O7—La1—S1—O8 ⁱⁱ	129.10 (18)	O4—La1—O2—S2 ^{iv}	-79.0 (3)
O1W—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-13.1 (2)	O6—La1—O2—S2 ^{iv}	71.9 (2)
O8—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-19.8 (2)	S1—La1—O2—S2 ^{iv}	85.7 (2)
O1—La1—S1—O8 ⁱⁱ	178.44 (18)	S2—La1—O2—S2 ^{iv}	-118.4 (2)
O2—La1—S1—O8 ⁱⁱ	56.31 (18)	O1 ⁱⁱⁱ —S2—O3—La1	121.98 (14)
O3—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-88.22 (18)	O2 ^v —S2—O3—La1	-117.51 (15)
O5—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-85.4 (2)	O4—S2—O3—La1	2.18 (17)
O4—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-137.35 (18)	O7—La1—O3—S2	4.36 (19)
O6—La1—S1—O8 ⁱⁱ	85.9 (2)	O1W—La1—O3—S2	73.21 (14)
S2—La1—S1—O8 ⁱⁱ	-109.39 (17)	O8—La1—O3—S2	148.02 (15)
O7—La1—S1—O5	-145.54 (17)	O1—La1—O3—S2	-66.68 (14)
O1W—La1—S1—O5	72.3 (2)	O2—La1—O3—S2	118.13 (15)
O8—La1—S1—O5	65.56 (16)	O5—La1—O3—S2	-135.31 (15)
O1—La1—S1—O5	-96.19 (16)	O4—La1—O3—S2	-1.48 (11)
O2—La1—S1—O5	141.67 (16)	O6—La1—O3—S2	-137.23 (12)
O3—La1—S1—O5	-2.86 (16)	S1—La1—O3—S2	-133.96 (12)
O4—La1—S1—O5	-51.98 (17)	O7—La1—O8—S1 ⁱⁱ	-105.8 (3)
O6—La1—S1—O5	171.2 (2)	O1W—La1—O8—S1 ⁱⁱ	-151.7 (3)
S2—La1—S1—O5	-24.02 (15)	O1—La1—O8—S1 ⁱⁱ	54.0 (4)
O7—La1—S1—O6	43.24 (16)	O2—La1—O8—S1 ⁱⁱ	-71.6 (3)
O1W—La1—S1—O6	-98.9 (2)	O3—La1—O8—S1 ⁱⁱ	126.5 (3)
O8—La1—S1—O6	-105.66 (16)	O5—La1—O8—S1 ⁱⁱ	50.5 (3)
O1—La1—S1—O6	92.58 (15)	O4—La1—O8—S1 ⁱⁱ	153.8 (3)
O2—La1—S1—O6	-29.55 (16)	O6—La1—O8—S1 ⁱⁱ	-1.0 (3)
O3—La1—S1—O6	-174.08 (15)	S1—La1—O8—S1 ⁱⁱ	25.0 (3)
O5—La1—S1—O6	-171.2 (2)	S2—La1—O8—S1 ⁱⁱ	140.4 (3)
O4—La1—S1—O6	136.79 (16)	O1 ⁱⁱⁱ —S2—O4—La1	-120.86 (14)
S2—La1—S1—O6	164.75 (14)	O2 ^v —S2—O4—La1	116.22 (15)
O7—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	96.27 (17)	O3—S2—O4—La1	-2.16 (17)
O1W—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	174.03 (17)	O7—La1—O4—S2	-173.74 (17)
O8—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	-117.15 (16)	O1W—La1—O4—S2	-86.15 (16)
O1—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	26.4 (2)	O8—La1—O4—S2	-30.82 (18)
O2—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	171.85 (18)	O1—La1—O4—S2	111.74 (15)
O3—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	-87.2 (2)	O2—La1—O4—S2	-129.61 (14)
O5—La1—S2—O1 ⁱⁱⁱ	-45.48 (16)	O3—La1—O4—S2	1.49 (11)

O4-La1-S2-O1 ⁱⁱⁱ	90.1 (2)	O5-La1-O4-S2	47.97 (17)
O6-La1-S2-O1 ⁱⁱⁱ	-23.92 (18)	O6-La1-O4-S2	102.28 (18)
S1-La1-S2-O1 ⁱⁱⁱ	-34.97 (15)	S1-La1-O4-S2	70.00 (16)
O7-La1-S2-O2 ^v	-86.74 (17)	O1W-La1-O7-S1 ⁱ	172 (3)
O1W-La1-S2-O2 ^v	-8.99 (17)	O8-La1-O7-S1 ⁱ	129 (3)
O8-La1-S2-O2 ^v	59.84 (16)	O1-La1-O7-S1 ⁱ	-39 (3)
O1-La1-S2-O2 ^v	-156.63 (16)	O2-La1-O7-S1 ⁱ	94 (3)
O2-La1-S2-O2 ^v	-11.16 (13)	O3-La1-O7-S1 ⁱ	-122 (3)
O3-La1-S2-O2 ^v	89.8 (2)	O5-La1-O7-S1 ⁱ	-15 (3)
O5-La1-S2-O2 ^v	131.50 (16)	O4-La1-O7-S1 ⁱ	-117 (3)
O4-La1-S2-O2 ^v	-92.9 (2)	O6-La1-O7-S1 ⁱ	27 (3)
O6-La1-S2-O2 ^v	153.07 (17)	S1-La1-O7-S1 ⁱ	9(3)
S1-La1-S2-O2 ^v	142.02 (15)	S2-La1-O7-S1 ⁱ	-120 (3)
O7-La1-S2-O4	6.15 (17)	O7 ⁱⁱⁱ -S1-O6-La1	112.77 (16)
O1W-La1-S2-O4	83.90 (17)	O8 ⁱⁱⁱ -S1-O6-La1	-126.89 (14)
O8-La1-S2-O4	152.73 (16)	O5-S1-O6-La1	-7.26 (17)
O1-La1-S2-O4	-63.74 (16)	O7-La1-O6-S1	-143.09 (14)
O2-La1-S2-O4	81.73 (19)	O1W-La1-O6-S1	126.97 (18)
O3-La1-S2-O4	-177.4 (2)	O8-La1-O6-S1	72.25 (14)
O5-La1-S2-O4	-135.61 (16)	O1-La1-O6-S1	-76.71 (14)
O6-La1-S2-O4	-114.04 (18)	O2-La1-O6-S1	148.66 (16)
S1-La1-S2-O4	-125.09 (15)	O3-La1-O6-S1	7.14 (18)
O7-La1-S2-O3	-176.50 (15)	O5-La1-O6-S1	4.88 (11)
O1W-La1-S2-O3	-98.74 (16)	O4-La1-O6-S1	-67.1 (2)
O8-La1-S2-O3	-29.92 (15)	S2-La1-O6-S1	-22.3 (2)
O1-La1-S2-O3	113.62 (15)	O7 ⁱⁱⁱ -S1-O5-La1	-112.24 (16)
O2-La1-S2-O3	-100.92 (18)	O8 ⁱⁱⁱ -S1-O5-La1	126.77 (15)
O5-La1-S2-O3	41.75 (15)	O6-S1-O5-La1	7.36 (17)
O4-La1-S2-O3	177.4 (2)	O7-La1-O5-S1	49.8 (2)
O6-La1-S2-O3	63.31 (17)	O1W-La1-O5-S1	-140.10 (14)
S1-La1-S2-O3	52.26 (14)	O8-La1-O5-S1	-108.42 (16)
O7-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	-136.7 (3)	O1-La1-O5-S1	73.79 (14)
O1W-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	-84.7 (3)	O2-La1-O5-S1	-42.94 (17)
O8-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	55.7 (3)	O3-La1-O5-S1	177.01 (16)
O2-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	167.9 (2)	O4-La1-O5-S1	138.92 (13)
O3-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	-8.7 (3)	O6-La1-O5-S1	-4.96 (12)
O5-La1-O1-S2 ⁱⁱⁱ	59.2 (2)	S2-La1-O5-S1	158.46 (13)

Code de symétrie : (i) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+2, -z$; (iv) $x, -y+3/2, z+1/2$; (v) $x, -y+3/2, z-1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$.

Annexe IV

**Les positions atomiques et facteur d'agitation
isotropique (\AA)² dans le composé
[LaCl(H₂O)₈](C₇H₁₀N₂)₂·4Cl₂·3H₂O**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
C5	0.2927 (3)	0.9862 (2)	0.6480 (2)	0.0436 (6)
H5	0.2067	0.9486	0.6659	0.052*
C4	0.2929 (3)	1.0995 (2)	0.6179 (2)	0.0479 (7)
H4	0.2070	1.1394	0.6156	0.057*
C3	0.5401 (3)	1.1014 (2)	0.5933 (2)	0.0416 (6)
H3	0.6234	1.1427	0.5739	0.050*
C2	0.5477 (3)	0.9873 (2)	0.62318 (19)	0.0370 (5)
H2	0.6359	0.9508	0.6243	0.044*
C1	0.4218 (2)	0.9227 (2)	0.65305 (18)	0.0322 (5)
C6	0.2940 (4)	0.7466 (3)	0.7103 (3)	0.0671 (9)
H6A	0.2275	0.7604	0.7669	0.101*
H6B	0.3166	0.6670	0.7296	0.101*
H6C	0.2522	0.7702	0.6518	0.101*
C7	0.5568 (4)	0.7456 (2)	0.6892 (3)	0.0616 (9)
H7A	0.6120	0.7561	0.6206	0.092*
H7B	0.5353	0.6665	0.7260	0.092*
H7C	0.6106	0.7713	0.7244	0.092*
C8	0.4561 (2)	-0.0328 (2)	0.88707 (17)	0.0334 (5)
C9	0.3378 (2)	-0.1043 (2)	0.9155 (2)	0.0395 (6)
H9	0.2470	-0.0727	0.9142	0.047*
C10	0.3548 (3)	-0.2174 (2)	0.9445 (2)	0.0465 (7)
H10	0.2757	-0.2628	0.9619	0.056*
C11	0.5998 (3)	-0.2022 (2)	0.9229 (2)	0.0444 (6)
H11A	0.6883	-0.2374	0.9268	0.053*
C12	0.5908 (2)	-0.0884 (2)	0.89126 (19)	0.0378 (6)
H12A	0.6730	-0.0458	0.8720	0.045*
C14	0.5691 (4)	0.1508 (3)	0.8259 (3)	0.0611 (8)
H14A	0.6167	0.1304	0.8813	0.092*
H14B	0.5397	0.2290	0.8083	0.092*
H14C	0.6333	0.1401	0.7669	0.092*
C13	0.3050 (3)	0.1370 (3)	0.8590 (3)	0.0613 (8)
H13A	0.2512	0.1085	0.8258	0.092*
H13B	0.3194	0.2171	0.8229	0.092*
H13C	0.2535	0.1235	0.9289	0.092*
N1	0.4241 (2)	0.81063 (18)	0.68388 (17)	0.0442 (5)
N2	0.4146 (3)	1.15628 (18)	0.59093 (18)	0.0461 (5)
H2A	0.4124	1.2291	0.5718	0.055*
N3	0.4436 (2)	0.07909 (18)	0.85825 (17)	0.0432 (5)
N4	0.4840 (2)	-0.26628 (19)	0.94889 (18)	0.0472 (6)
H4A	0.4924	-0.3390	0.9685	0.057*
O1W	0.42022 (18)	0.63535 (14)	0.50183 (13)	0.0391 (4)
H21W	0.4531	0.5911	0.5521	0.059*
H11W	0.4361	0.6107	0.4527	0.059*
O2W	0.9449 (3)	0.06121 (17)	0.82838 (17)	0.0732 (7)
H12W	0.9618	-0.0092	0.8555	0.110*
H22W	0.9409	0.0751	0.7667	0.110*
O3W	0.9016 (3)	0.86973 (17)	0.62175 (16)	0.0676 (6)
H23W	0.9467	0.8662	0.5637	0.101*
H13W	0.9293	0.9301	0.6248	0.101*

O1	1.12672 (17)	0.62452 (14)	0.58572 (13)	0.0428 (4)
H11	1.0996	0.6805	0.5471	0.064*
H12	1.2095	0.6167	0.5678	0.064*
O8	0.93133 (19)	0.65745 (14)	0.76941 (12)	0.0383 (4)
H81	0.9245	0.7190	0.7202	0.057*
H82	0.9511	0.6706	0.8179	0.057*
O3	1.21742 (15)	0.45676 (15)	0.78883 (12)	0.0346 (4)
H31	1.2290	0.4619	0.8431	0.052*
H32	1.2940	0.4468	0.7499	0.052*
O2	0.95865 (16)	0.45114 (13)	0.92689 (11)	0.0297 (3)
H22	0.8838	0.4716	0.9622	0.045*
H21	0.9911	0.3914	0.9665	0.045*
O6	0.71719 (15)	0.46052 (14)	0.83325 (11)	0.0343 (4)
H61	0.6881	0.4812	0.8845	0.051*
H62	0.6510	0.4636	0.8033	0.051*
O4	0.97883 (18)	0.26017 (13)	0.86085 (12)	0.0361 (4)
H41	0.9959	0.2425	0.9196	0.054*
H42	0.9663	0.1999	0.8518	0.054*
O5	0.85068 (17)	0.34195 (15)	0.68566 (14)	0.0436 (4)
H51	0.7689	0.3599	0.6743	0.065*
H52	0.8893	0.2950	0.6574	0.065*
O7	0.83661 (17)	0.59127 (14)	0.61058 (12)	0.0374 (4)
H71	0.8749	0.6112	0.5471	0.056*
H72	0.7513	0.5701	0.6247	0.056*
C11	0.54269 (5)	0.45268 (5)	0.68027 (4)	0.03444 (13)
C12	0.91549 (7)	0.13843 (5)	0.59452 (5)	0.04328 (15)
C13	0.97602 (7)	0.78867 (5)	0.91759 (4)	0.03879 (14)
C14	0.65967 (6)	0.50633 (5)	1.04257 (4)	0.03394 (13)
C15	1.19118 (6)	0.36620 (5)	0.61364 (4)	0.03423 (13)
La1	0.983564 (11)	0.466999 (9)	0.740192 (8)	0.01917 (4)

**Facteur d'agitation anisotropique dans le composé
[LaCl(H₂O)₈](C₇H₁₀N₂)₂, 4Cl, 3H₂O**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C5	0.0326 (12)	0.0411 (16)	0.0624 (17)	-0.0019 (11)	-0.0070 (12)	-0.0267 (14)
C4	0.0444 (15)	0.0405 (16)	0.0643 (18)	0.0127 (12)	-0.0178 (13)	-0.0249 (14)
C3	0.0449 (14)	0.0366 (15)	0.0413 (14)	-0.0113 (12)	-0.0094 (11)	-0.0093 (12)
C2	0.0324 (12)	0.0374 (14)	0.0396 (13)	0.0019 (10)	-0.0075 (10)	-0.0130 (11)
C1	0.0363 (12)	0.0279 (12)	0.0336 (12)	0.0008 (10)	-0.0043 (9)	-0.0153 (10)
C6	0.078 (2)	0.0392 (18)	0.082 (2)	-0.0244 (16)	-0.0016 (18)	-0.0250 (17)
C7	0.080 (2)	0.0334 (16)	0.068 (2)	0.0189 (15)	-0.0171 (17)	-0.0187 (15)
C8	0.0348 (12)	0.0335 (13)	0.0300 (11)	0.0025 (10)	-0.0070 (9)	-0.0102 (10)
C9	0.0262 (11)	0.0425 (15)	0.0491 (15)	0.0028 (10)	-0.0077 (10)	-0.0170 (12)
C10	0.0385 (14)	0.0438 (17)	0.0563 (17)	-0.0104 (12)	-0.0038 (12)	-0.0193 (14)
C11	0.0366 (13)	0.0414 (16)	0.0491 (15)	0.0077 (11)	-0.0074 (11)	-0.0130 (13)
C12	0.0267 (11)	0.0382 (15)	0.0451 (14)	-0.0026 (10)	-0.0058 (10)	-0.0123 (12)
C14	0.076 (2)	0.0347 (17)	0.0626 (19)	-0.0163 (15)	-0.0038 (16)	-0.0109 (15)
C13	0.072 (2)	0.0458 (18)	0.067 (2)	0.0261 (16)	-0.0248 (17)	-0.0222 (16)
N1	0.0510 (13)	0.0267 (12)	0.0516 (13)	-0.0011 (10)	-0.0022 (10)	-0.0167 (10)
N2	0.0626 (15)	0.0242 (11)	0.0532 (14)	0.0006 (10)	-0.0205 (11)	-0.0114 (10)
N3	0.0473 (12)	0.0294 (12)	0.0466 (12)	0.0040 (10)	-0.0076 (10)	-0.0096 (10)
N4	0.0484 (13)	0.0284 (12)	0.0572 (14)	0.0009 (10)	-0.0025 (11)	-0.0133 (11)
O1W	0.0455 (10)	0.0304 (9)	0.0404 (9)	0.0044 (7)	-0.0106 (8)	-0.0125 (8)
O2W	0.138 (2)	0.0342 (12)	0.0592 (13)	0.0006 (13)	-0.0433 (14)	-0.0167 (10)
O3W	0.1061 (18)	0.0352 (12)	0.0511 (12)	0.0020 (11)	-0.0040 (12)	-0.0139 (10)
O1	0.0333 (9)	0.0315 (10)	0.0442 (10)	0.0023 (7)	0.0006 (7)	0.0014 (8)

O8	0.0621 (11)	0.0244 (9)	0.0325 (9)	0.0036 (8)	-0.0162 (8)	-0.0124 (7)
O3	0.0220 (7)	0.0563 (11)	0.0345 (8)	0.0010 (7)	-0.0080 (6)	-0.0258 (8)
O2	0.0320 (8)	0.0342 (9)	0.0248 (7)	0.0070 (7)	-0.0090 (6)	-0.0129 (7)
O6	0.0251 (7)	0.0533 (11)	0.0307 (8)	0.0001 (7)	-0.0078 (6)	-0.0214 (8)
O4	0.0578 (11)	0.0232 (9)	0.0292 (8)	-0.0007 (7)	-0.0161 (7)	-0.0077 (7)
O5	0.0318 (8)	0.0492 (11)	0.0738 (13)	0.0131 (8)	-0.0257 (8)	-0.0438 (10)
O7	0.0343 (8)	0.0452 (11)	0.0312 (8)	0.0027 (7)	-0.0141 (7)	-0.0083 (8)
C11	0.0247 (2)	0.0445 (3)	0.0366 (3)	0.0009 (2)	-0.0099 (2)	-0.0158 (3)
C12	0.0529 (4)	0.0348 (3)	0.0459 (3)	0.0063 (3)	-0.0157 (3)	-0.0177 (3)
C13	0.0485 (3)	0.0358 (3)	0.0342 (3)	0.0040 (3)	-0.0174 (3)	-0.0110 (3)
C14	0.0317 (3)	0.0403 (3)	0.0372 (3)	0.0066 (2)	-0.0128 (2)	-0.0208 (3)
C15	0.0366 (3)	0.0363 (3)	0.0326 (3)	0.0084 (2)	-0.0054 (2)	-0.0195 (3)
La1	0.01994 (6)	0.01897 (7)	0.02017 (6)	0.00097 (4)	-0.00607 (4)	-0.00815 (5)

**Distances (Å) interatomique dans le composé
[LaCl(H₂O)₈](C₇H₁₀N₂)₂·4Cl·3H₂O**

C5—C4	1.338 (4)	C13—H13B	0.9600
C5—C1	1.420 (3)	C13—H13C	0.9600
C5—H5	0.9300	N2—H2A	0.8600
C4—N2	1.336 (3)	N4—H4A	0.8600
C4—H4	0.9300	O1W—H21W	0.8477
C3—N2	1.339 (3)	O1W—H11W	0.8467
C3—C2	1.347 (4)	O2W—H12W	0.8494
C3—H3	0.9300	O2W—H22W	0.8474
C2—C1	1.419 (3)	O3W—H23W	0.8525
C2—H2	0.9300	O3W—H13W	0.8548
C1—N1	1.321 (3)	O1—La1	2.5585 (16)
C6—N1	1.456 (4)	O1—H11	0.7913
C6—H6A	0.9600	O1—H12	0.7844
C6—H6B	0.9600	O8—La1	2.5785 (16)
C6—H6C	0.9600	O8—H81	0.8481
C7—N1	1.458 (4)	O8—H82	0.8419
C7—H7A	0.9600	O3—La1	2.5101 (14)
C7—H7B	0.9600	O3—H31	0.8415
C7—H7C	0.9600	O3—H32	0.8368
C8—N3	1.324 (3)	O2—La1	2.5632 (14)
C8—C9	1.412 (3)	O2—H22	0.8495
C8—C12	1.423 (3)	O2—H21	0.8483
C9—C10	1.342 (4)	O6—La1	2.5775 (14)
C9—H9	0.9300	O6—H61	0.8445
C10—N4	1.343 (3)	O6—H62	0.8476
C10—H10	0.9300	O4—La1	2.5505 (16)
C11—N4	1.341 (3)	O4—H41	0.8443
C11—C12	1.343 (4)	O4—H42	0.8457
C11—H11A	0.9300	O5—La1	2.5710 (16)
C12—H12A	0.9300	O5—H51	0.8402
C14—N3	1.462 (4)	O5—H52	0.8460
C14—H14A	0.9600	O7—La1	2.5885 (15)
C14—H14B	0.9600	O7—H71	0.8425
C14—H14C	0.9600	O7—H72	0.8447
C13—N3	1.462 (3)	Cl5—La1	2.8830 (5)
C13—H13A	0.9600		

Angle de liaison (°) dans le composé
[LaCl(H₂O)₈](C₇H₁₀N₂)₂, 4Cl, 3H₂O

C4—C5—C1	120.9 (2)	C10—N4—H4A	119.9
C4—C5—H5	119.6	H21W—O1W—H11W	112.0
C1—C5—H5	119.6	H12W—O2W—H22W	108.3
N2—C4—C5	121.1 (2)	H23W—O3W—H13W	106.8
N2—C4—H4	119.5	La1—O1—H11	129.7
C5—C4—H4	119.5	La1—O1—H12	119.2
N2—C3—C2	121.2 (2)	H11—O1—H12	110.8
N2—C3—H3	119.4	La1—O8—H81	121.4
C2—C3—H3	119.4	La1—O8—H82	123.9
C3—C2—C1	120.3 (2)	H81—O8—H82	110.5
C3—C2—H2	119.9	La1—O3—H31	126.3
C1—C2—H2	119.9	La1—O3—H32	120.6
N1—C1—C2	122.4 (2)	H31—O3—H32	113.1
N1—C1—C5	122.0 (2)	La1—O2—H22	123.0
C2—C1—C5	115.6 (2)	La1—O2—H21	117.4
N1—C6—H6A	109.5	H22—O2—H21	108.1
N1—C6—H6B	109.5	La1—O6—H61	121.9
H6A—C6—H6B	109.5	La1—O6—H62	122.2
N1—C6—H6C	109.5	H61—O6—H62	111.7
H6A—C6—H6C	109.5	La1—O4—H41	120.8
H6B—C6—H6C	109.5	La1—O4—H42	130.6
N1—C7—H7A	109.5	H41—O4—H42	108.6
N1—C7—H7B	109.5	La1—O5—H51	121.2
H7A—C7—H7B	109.5	La1—O5—H52	125.6
N1—C7—H7C	109.5	H51—O5—H52	109.8
H7A—C7—H7C	109.5	La1—O7—H71	118.6
H7B—C7—H7C	109.5	La1—O7—H72	114.4
N3—C8—C9	122.6 (2)	H71—O7—H72	112.2
N3—C8—C12	121.6 (2)	O3—La1—O4	80.24 (5)
C9—C8—C12	115.8 (2)	O3—La1—O1	77.88 (6)
C10—C9—C8	120.8 (2)	O4—La1—O1	146.68 (5)
C10—C9—H9	119.6	O3—La1—O2	65.87 (5)
C8—C9—H9	119.6	O4—La1—O2	68.56 (5)
C9—C10—N4	121.3 (2)	O1—La1—O2	122.67 (6)
C9—C10—H10	119.3	O3—La1—O5	135.98 (5)
N4—C10—H10	119.3	O4—La1—O5	68.67 (6)
N4—C11—C12	121.5 (2)	O1—La1—O5	112.45 (6)
N4—C11—H11A	119.3	O2—La1—O5	124.62 (6)
C12—C11—H11A	119.2	O3—La1—O6	135.89 (5)
C11—C12—C8	120.3 (2)	O4—La1—O6	82.75 (5)
C11—C12—H12A	119.9	O1—La1—O6	130.10 (5)
C8—C12—H12A	119.9	O2—La1—O6	70.04 (5)
N3—C14—H14A	109.5	O5—La1—O6	71.21 (5)
N3—C14—H14B	109.5	O3—La1—O8	88.74 (5)
H14A—C14—H14B	109.5	O4—La1—O8	133.69 (5)
N3—C14—H14C	109.5	O1—La1—O8	70.66 (5)
H14A—C14—H14C	109.5	O2—La1—O8	65.90 (5)
H14B—C14—H14C	109.5	O5—La1—O8	135.28 (5)
N3—C13—H13A	109.5	O6—La1—O8	74.49 (5)
N3—C13—H13B	109.5	O3—La1—O7	142.78 (5)
H13A—C13—H13B	109.5	O4—La1—O7	135.63 (5)
N3—C13—H13C	109.5	O1—La1—O7	65.71 (5)
H13A—C13—H13C	109.5	O2—La1—O7	128.53 (5)
H13B—C13—H13C	109.5	O5—La1—O7	69.44 (6)

C1—N1—C6	121.2 (2)	O6—La1—O7	70.55 (5)
C1—N1—C7	121.9 (2)	O8—La1—O7	72.67 (5)
C6—N1—C7	116.8 (2)	O3—La1—Cl5	72.34 (4)
C4—N2—C3	120.9 (2)	O4—La1—Cl5	78.77 (4)
C4—N2—H2A	119.5	O1—La1—Cl5	70.82 (4)
C3—N2—H2A	119.5	O2—La1—Cl5	130.08 (4)
C8—N3—C14	121.1 (2)	O5—La1—Cl5	71.63 (4)
C8—N3—C13	122.2 (2)	O6—La1—Cl5	142.41 (4)
C14—N3—C13	116.6 (2)	O8—La1—Cl5	139.79 (4)
C11—N4—C10	120.3 (2)	O7—La1—Cl5	101.27 (4)
C11—N4—H4A	119.9		

Annexe V

Les positions atomiques et facteur d'agitation isotropique (\AA^2) dans le composé [Er(H₂O)₈] (C₇H₁₀N₂), 4Cl, H₂O

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Er1	0.784214 (11)	0.328931 (10)	0.139815 (6)	0.01301 (4)
O1	0.6913 (2)	0.08907 (17)	0.13083 (13)	0.0290 (4)
H11	0.7409	0.0112	0.1094	0.043*
H12	0.5921	0.0645	0.1382	0.043*
O2	0.49910 (19)	0.33181 (16)	0.16570 (11)	0.0196 (3)
H21	0.4352	0.2530	0.1551	0.029*
H22	0.4382	0.4056	0.1716	0.029*
O3	0.8148 (2)	0.37949 (19)	0.29989 (11)	0.0246 (4)
H31	0.7391	0.4245	0.3275	0.037*
H32	0.9063	0.3747	0.3382	0.037*
O4	0.71203 (19)	0.58031 (16)	0.18827 (11)	0.0202 (3)
H41	0.7442	0.6380	0.1593	0.030*
H42	0.6119	0.6010	0.1983	0.030*
O5	0.9675 (2)	0.48121 (18)	0.09471 (12)	0.0231 (4)
H51	0.9316	0.5525	0.0728	0.035*
H52	1.0724	0.5045	0.1238	0.035*
O6	0.8996 (2)	0.16376 (17)	0.02461 (11)	0.0222 (3)
H61	0.9847	0.1931	0.0055	0.033*
H62	0.8278	0.1097	-0.0222	0.033*
O7	1.0635 (2)	0.27890 (19)	0.20245 (12)	0.0275 (4)
H71	1.1090	0.3133	0.2597	0.041*
H72	1.1158	0.2053	0.1770	0.041*
O8	0.6080 (2)	0.33727 (19)	0.00199 (11)	0.0253 (4)
H81	0.4987	0.3160	-0.0103	0.038*
H82	0.6398	0.3342	-0.0486	0.038*
N1	0.5425 (3)	-0.0329 (2)	0.34543 (14)	0.0269 (5)
H1	0.4717	-0.0651	0.2923	0.032*
N2	0.8825 (3)	0.1213 (2)	0.59717 (14)	0.0255 (4)
C1	0.7717 (3)	0.0707 (3)	0.51542 (16)	0.0205 (5)
C2	0.7091 (3)	-0.0813 (3)	0.47840 (17)	0.0228 (5)
H2	0.7453	-0.1490	0.5117	0.027*
C3	0.5969 (3)	-0.1280 (3)	0.39497 (17)	0.0250 (5)
H3	0.5568	-0.2279	0.3715	0.030*
C4	0.5976 (3)	0.1126 (3)	0.37797 (18)	0.0290 (6)
H4	0.5576	0.1769	0.3428	0.035*
C5	0.7091 (3)	0.1666 (3)	0.46032 (18)	0.0264 (5)
H5	0.7456	0.2674	0.4814	0.032*
C6	0.9502 (4)	0.2769 (3)	0.6311 (2)	0.0363 (6)
H6A	0.9889	0.3059	0.5822	0.054*
H6B	1.0459	0.2891	0.6832	0.054*
H6C	0.8602	0.3383	0.6504	0.054*
C7	0.9373 (3)	0.0284 (3)	0.65895 (18)	0.0331 (6)
H7A	0.8482	-0.0493	0.6484	0.050*
H7B	0.9571	0.0883	0.7226	0.050*
H7C	1.0427	-0.0150	0.6465	0.050*
Cl1	0.32218 (7)	0.03390 (6)	0.16034 (4)	0.01959 (11)
Cl2	0.33046 (7)	0.63783 (6)	0.19098 (4)	0.02174 (12)
Cl4	0.78967 (7)	0.76450 (6)	0.05870 (4)	0.02396 (12)
Cl3	1.20318 (8)	0.38429 (7)	0.41119 (4)	0.03275 (15)
O1W	0.5751 (2)	0.5134 (2)	0.38849 (12)	0.0326 (4)

H1W	0.4701	0.4892	0.3866	0.049*
H2W	0.6335	0.5310	0.4439	0.049*

**Facteur d'agitation anisotropique dans le composé
[Er(H₂O)₈] (C₇H₁₀N₂), 4Cl, H₂O**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Er1	0.01068 (5)	0.01438 (6)	0.01302 (6)	0.00048 (4)	0.00106 (4)	0.00335 (4)
O1	0.0269 (9)	0.0144 (8)	0.0502 (12)	0.0028 (7)	0.0212 (8)	0.0073 (8)
O2	0.0153 (8)	0.0132 (7)	0.0304 (9)	0.0007 (6)	0.0061 (7)	0.0052 (7)
O3	0.0201 (8)	0.0383 (10)	0.0147 (8)	0.0082 (7)	0.0020 (7)	0.0075 (7)
O4	0.0182 (8)	0.0181 (8)	0.0250 (9)	0.0000 (6)	0.0059 (7)	0.0062 (7)
O5	0.0150 (8)	0.0236 (9)	0.0343 (10)	0.0008 (6)	0.0043 (7)	0.0149 (8)
O6	0.0164 (8)	0.0263 (9)	0.0194 (8)	-0.0032 (6)	0.0059 (6)	-0.0024 (7)
O7	0.0196 (9)	0.0364 (10)	0.0200 (9)	0.0126 (7)	-0.0023 (7)	0.0014 (7)
O8	0.0152 (8)	0.0432 (11)	0.0168 (8)	0.0004 (7)	0.0002 (6)	0.0097 (8)
N1	0.0245 (11)	0.0337 (12)	0.0179 (10)	-0.0012 (9)	-0.0032 (8)	0.0052 (9)
N2	0.0265 (11)	0.0243 (11)	0.0207 (11)	-0.0009 (8)	-0.0026 (9)	0.0036 (9)
C1	0.0179 (11)	0.0228 (12)	0.0202 (12)	0.0011 (9)	0.0055 (9)	0.0042 (10)
C2	0.0237 (12)	0.0214 (12)	0.0229 (12)	0.0016 (9)	0.0032 (10)	0.0069 (10)
C3	0.0264 (13)	0.0210 (12)	0.0250 (13)	-0.0021 (10)	0.0045 (10)	0.0031 (10)
C4	0.0290 (14)	0.0299 (14)	0.0295 (14)	0.0029 (11)	0.0021 (11)	0.0136 (11)
C5	0.0301 (13)	0.0207 (12)	0.0285 (13)	-0.0004 (10)	0.0032 (11)	0.0091 (10)
C6	0.0373 (15)	0.0268 (14)	0.0338 (15)	-0.0051 (11)	-0.0026 (12)	-0.0021 (12)
C7	0.0323 (14)	0.0390 (16)	0.0246 (14)	0.0000 (12)	-0.0044 (11)	0.0108 (12)
Cl1	0.0179 (3)	0.0183 (3)	0.0215 (3)	-0.0010 (2)	0.0016 (2)	0.0057 (2)
Cl2	0.0182 (3)	0.0212 (3)	0.0242 (3)	0.0015 (2)	0.0031 (2)	0.0048 (2)
Cl4	0.0187 (3)	0.0194 (3)	0.0383 (3)	0.0041 (2)	0.0103 (2)	0.0123 (2)
Cl3	0.0335 (3)	0.0336 (3)	0.0244 (3)	-0.0001 (3)	-0.0101 (3)	0.0088 (3)
O1W	0.0283 (10)	0.0454 (11)	0.0188 (9)	0.0036 (8)	0.0020 (7)	0.0022 (8)

**Distances (Å) interatomique dans le composé
[Er(H₂O)₈] (C₇H₁₀N₂), 4Cl, H₂O**

Er1—O8	2.2989 (15)	O8—H82	0.8517
Er1—O1	2.3097 (16)	N1—C3	1.341 (3)
Er1—O3	2.3195 (16)	N1—C4	1.347 (3)
Er1—O7	2.3263 (15)	N1—H1	0.8600
Er1—O5	2.3356 (15)	N2—C1	1.331 (3)
Er1—O6	2.3465 (15)	N2—C6	1.458 (3)
Er1—O2	2.3561 (15)	N2—C7	1.459 (3)
Er1—O4	2.3807 (15)	C1—C2	1.419 (3)
O1—H11	0.8493	C1—C5	1.420 (3)
O1—H12	0.8484	C2—C3	1.352 (3)
O2—H21	0.8455	C2—H2	0.9300
O2—H22	0.8425	C3—H3	0.9300
O3—H31	0.8495	C4—C5	1.344 (4)
O3—H32	0.8439	C4—H4	0.9300
O4—H41	0.8497	C5—H5	0.9300
O4—H42	0.8485	C6—H6A	0.9600
O5—H51	0.8522	C6—H6B	0.9600

O5—H52	0.8499	C6—H6C	0.9600
O6—H61	0.8514	C7—H7A	0.9600
O6—H62	0.8480	C7—H7B	0.9600
O7—H71	0.8439	C7—H7C	0.9600
O7—H72	0.8498	O1W—H1W	0.8471
O8—H81	0.8520	O1W—H2W	0.8491

Angle de liaison(°) dans le composé le composé
[Er(H₂O)₈] (C₇H₁₀N₂), 4Cl, H₂O

O8—Er1—O1	95.94 (6)	Er1—O6—H61	120.3
O8—Er1—O3	146.14 (6)	Er1—O6—H62	117.0
O1—Er1—O3	86.60 (6)	H61—O6—H62	108.2
O8—Er1—O7	142.03 (6)	Er1—O7—H71	122.0
O1—Er1—O7	88.39 (6)	Er1—O7—H72	124.1
O3—Er1—O7	71.64 (6)	H71—O7—H72	111.0
O8—Er1—O5	81.09 (6)	Er1—O8—H81	122.4
O1—Er1—O5	146.98 (6)	Er1—O8—H82	126.5
O3—Er1—O5	114.04 (6)	H81—O8—H82	108.6
O7—Er1—O5	75.30 (6)	C3—N1—C4	120.7 (2)
O8—Er1—O6	75.79 (6)	C3—N1—H1	119.7
O1—Er1—O6	71.78 (6)	C4—N1—H1	119.7
O3—Er1—O6	135.91 (6)	C1—N2—C6	120.7 (2)
O7—Er1—O6	69.84 (6)	C1—N2—C7	122.8 (2)
O5—Er1—O6	75.65 (6)	C6—N2—C7	116.4 (2)
O8—Er1—O2	74.29 (6)	N2—C1—C2	122.3 (2)
O1—Er1—O2	71.93 (5)	N2—C1—C5	121.6 (2)
O3—Er1—O2	74.51 (6)	C2—C1—C5	116.2 (2)
O7—Er1—O2	141.61 (6)	C3—C2—C1	120.3 (2)
O5—Er1—O2	136.56 (5)	C3—C2—H2	119.9
O6—Er1—O2	129.45 (5)	C1—C2—H2	119.9
O8—Er1—O4	81.90 (6)	N1—C3—C2	121.2 (2)
O1—Er1—O4	141.90 (6)	N1—C3—H3	119.4
O3—Er1—O4	75.79 (6)	C2—C3—H3	119.4
O7—Er1—O4	116.47 (6)	C5—C4—N1	121.3 (2)
O5—Er1—O4	70.61 (5)	C5—C4—H4	119.3
O6—Er1—O4	141.89 (6)	N1—C4—H4	119.3
O2—Er1—O4	70.91 (5)	C4—C5—C1	120.4 (2)
Er1—O1—H11	125.4	C4—C5—H5	119.8
Er1—O1—H12	124.1	C1—C5—H5	119.8
H11—O1—H12	109.5	N2—C6—H6A	109.5
Er1—O2—H21	122.4	N2—C6—H6B	109.5
Er1—O2—H22	125.8	H6A—C6—H6B	109.5
H21—O2—H22	109.7	N2—C6—H6C	109.5
Er1—O3—H31	121.3	H6A—C6—H6C	109.5
Er1—O3—H32	126.0	H6B—C6—H6C	109.5
H31—O3—H32	111.3	N2—C7—H7A	109.5
Er1—O4—H41	115.9	N2—C7—H7B	109.5
Er1—O4—H42	121.1	H7A—C7—H7B	109.5
H41—O4—H42	108.9	N2—C7—H7C	109.5
Er1—O5—H51	122.7	H7A—C7—H7C	109.5
Er1—O5—H52	121.2	H7B—C7—H7C	109.5
H51—O5—H52	108.1	H1W—O1W—H2W	109.7

Annexe VI

**Les positions atomiques et facteur d'agitation
isotrpique (\AA)² dans le composé
[Nd₂Cl₄(H₂O)₁₀](C₇H₁₁N₂)₄, 6Cl, 2H₂O**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}	Occ. (<1)
Nd1	0.48488 (2)	0.511845 (17)	0.188944 (16)	0.02767 (6)	
Cl1	0.49342 (10)	0.66402 (7)	-0.04455 (7)	0.02852 (17)	
Cl2	0.79337 (11)	0.51475 (10)	0.06962 (9)	0.0421 (2)	
O5	0.2357 (3)	0.4934 (3)	0.1820 (3)	0.0527 (8)	
H51	0.1462	0.4937	0.2302	0.079*	
H52	0.2350	0.4945	0.1112	0.079*	
O4	0.4711 (4)	0.7381 (3)	0.1876 (3)	0.0550 (9)	
H41	0.4838	0.8038	0.1277	0.082*	
H42	0.4694	0.7602	0.2509	0.082*	
O1	0.2866 (6)	0.5266 (5)	0.3835 (3)	0.112 (2)	
H11	0.2305	0.5595	0.3417	0.167*	
H12	0.2331	0.5124	0.4589	0.167*	
O3	0.5947 (5)	0.5324 (3)	0.3424 (3)	0.0663 (10)	
H32	0.6764	0.4918	0.3308	0.099*	
H31	0.5939	0.5966	0.3707	0.099*	
O2	0.4930 (3)	0.2981 (2)	0.3126 (2)	0.0434 (7)	
H22	0.5019	0.2299	0.2880	0.065*	
H21	0.5005	0.2800	0.3835	0.065*	
N1	0.9755 (4)	-0.0989 (4)	0.3993 (4)	0.0540 (10)	
N2	1.0009 (6)	0.2583 (4)	0.1682 (4)	0.0613 (11)	
H2A	1.0054	0.3335	0.1198	0.074*	
C1	0.9842 (4)	0.0171 (4)	0.3236 (4)	0.0369 (8)	
C2	1.1192 (5)	0.0675 (5)	0.2318 (4)	0.0490 (11)	
H2	1.2059	0.0185	0.2220	0.059*	
C3	1.1231 (6)	0.1873 (5)	0.1574 (4)	0.0573 (13)	
H3	1.2131	0.2199	0.0980	0.069*	
C4	0.8722 (7)	0.2148 (5)	0.2526 (6)	0.0685 (15)	
H4	0.7878	0.2664	0.2588	0.082*	
C5	0.8601 (5)	0.0984 (5)	0.3294 (5)	0.0567 (12)	
H5	0.7676	0.0708	0.3878	0.068*	
C6	0.8359 (7)	-0.1516 (6)	0.4910 (5)	0.083 (2)	
H6A	0.7892	-0.0905	0.5382	0.124*	
H6B	0.8552	-0.2295	0.5443	0.124*	
H6C	0.7706	-0.1697	0.4515	0.124*	
C7	1.1054 (7)	-0.1816 (6)	0.3913 (7)	0.088 (2)	
H7A	1.1407	-0.2020	0.3130	0.132*	
H7B	1.0783	-0.2595	0.4552	0.132*	
H7C	1.1831	-0.1381	0.4005	0.132*	
Cl3	0.51834 (13)	0.21186 (10)	0.57336 (9)	0.0429 (2)	
Cl4	0.07817 (14)	0.49948 (15)	0.64241 (11)	0.0728 (4)	
Cl5	0.5000	0.0000	0.0000	0.0420 (3)	
O1W	0.5009 (5)	0.0727 (3)	0.2546 (3)	0.0670 (10)	
H11W	0.4946	-0.0030	0.3005	0.101*	
H12W	0.5033	0.0683	0.1842	0.101*	
C8	0.0000 (5)	-0.0004 (4)	1.0001 (4)	0.0414 (9)	
C12	0.1442 (4)	0.0583 (4)	0.9162 (4)	0.0414 (9)	0.50
H02	0.2324	0.0134	0.9151	0.050*	0.50
C11	0.1501 (4)	0.1728 (4)	0.8431 (4)	0.0414 (9)	0.50
H01	0.2404	0.2010	0.7816	0.050*	0.50

N4	0.0280 (5)	0.2542 (4)	0.8530 (4)	0.0515 (13)	0.50
H4A	0.0376	0.3332	0.8120	0.062*	0.50
C10	-0.1136 (4)	0.2020 (4)	0.9333 (4)	0.0414 (9)	0.50
H10	-0.2002	0.2492	0.9338	0.050*	0.50
C9	-0.1218 (4)	0.0864 (4)	1.0072 (4)	0.0414 (9)	0.50
H9	-0.2133	0.0600	1.0678	0.050*	0.50
N3	-0.0066 (6)	-0.1119 (4)	1.0733 (5)	0.0515 (13)	0.50
C13	-0.1501 (7)	-0.1735 (5)	1.1571 (6)	0.098 (4)	0.50
H13A	-0.1313	-0.2562	1.2039	0.147*	0.50
H13B	-0.2103	-0.1840	1.1104	0.147*	0.50
H13C	-0.2021	-0.1205	1.2116	0.147*	0.50
C14	0.1136 (7)	-0.2027 (4)	1.0669 (6)	0.098 (4)	0.50
H14A	0.0802	-0.2789	1.1320	0.147*	0.50
H14B	0.1964	-0.1654	1.0751	0.147*	0.50
H14C	0.1446	-0.2247	0.9894	0.147*	0.50

**Facteur d'agitation anisotropique dans le composé
[Nd₂Cl₄(H₂O)₁₀](C₇H₁₁N₂)₄, 6Cl, 2H₂O**

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.04118 (12)	0.02179 (10)	0.01702 (9)	0.00167 (7)	-0.00769 (7)	-0.00304 (6)
C11	0.0433 (5)	0.0198 (4)	0.0208 (4)	0.0021 (3)	-0.0107 (3)	-0.0030 (3)
C12	0.0362 (5)	0.0396 (5)	0.0471 (6)	-0.0026 (4)	-0.0184 (4)	0.0018 (4)
O5	0.0273 (14)	0.070 (2)	0.0492 (18)	0.0025 (14)	0.0030 (13)	-0.0174 (16)
O4	0.114 (3)	0.0254 (14)	0.0342 (15)	0.0055 (16)	-0.0362 (17)	-0.0078 (12)
O1	0.151 (4)	0.107 (3)	0.0284 (18)	0.053 (3)	0.013 (2)	-0.011 (2)
O3	0.123 (3)	0.0450 (18)	0.053 (2)	0.0141 (19)	-0.056 (2)	-0.0175 (15)
O2	0.075 (2)	0.0264 (13)	0.0283 (13)	-0.0015 (13)	-0.0220 (14)	0.0006 (11)
N1	0.050 (2)	0.043 (2)	0.060 (2)	-0.0036 (17)	-0.0205 (19)	0.0072 (18)
N2	0.093 (3)	0.034 (2)	0.064 (3)	-0.005 (2)	-0.042 (3)	-0.0023 (19)
C1	0.035 (2)	0.034 (2)	0.038 (2)	-0.0003 (16)	-0.0109 (17)	-0.0050 (16)
C2	0.033 (2)	0.054 (3)	0.052 (3)	-0.0013 (19)	-0.0076 (19)	-0.009 (2)
C3	0.061 (3)	0.061 (3)	0.043 (3)	-0.028 (3)	-0.009 (2)	-0.003 (2)
C4	0.073 (4)	0.050 (3)	0.081 (4)	0.024 (3)	-0.030 (3)	-0.014 (3)
C5	0.042 (2)	0.055 (3)	0.059 (3)	0.011 (2)	-0.008 (2)	-0.007 (2)
C6	0.073 (4)	0.085 (4)	0.067 (4)	-0.033 (3)	-0.018 (3)	0.023 (3)
C7	0.081 (4)	0.055 (3)	0.118 (6)	0.022 (3)	-0.047 (4)	0.007 (3)
C13	0.0650 (7)	0.0375 (5)	0.0299 (5)	0.0030 (5)	-0.0210 (4)	-0.0084 (4)
C14	0.0507 (7)	0.0897 (10)	0.0386 (6)	0.0214 (7)	0.0100 (5)	0.0093 (6)
C15	0.0587 (9)	0.0271 (6)	0.0405 (7)	-0.0015 (6)	-0.0197 (6)	-0.0041 (5)
O1W	0.128 (3)	0.0293 (16)	0.0499 (19)	0.0018 (18)	-0.043 (2)	-0.0038 (14)
C8	0.0316 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0037 (17)	-0.0103 (17)	-0.0083 (18)
C12	0.0316 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0037 (17)	-0.0103 (17)	-0.0083 (18)
C11	0.0316 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0037 (17)	-0.0103 (17)	-0.0083 (18)
N4	0.060 (3)	0.032 (3)	0.056 (3)	-0.002 (2)	-0.021 (3)	0.003 (2)
C10	0.0316 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0037 (17)	-0.0103 (17)	-0.0083 (18)
C9	0.0316 (19)	0.041 (2)	0.047 (2)	0.0037 (17)	-0.0103 (17)	-0.0083 (18)
N3	0.060 (3)	0.032 (3)	0.056 (3)	-0.002 (2)	-0.021 (3)	0.003 (2)
C13	0.092 (8)	0.081 (8)	0.098 (9)	0.005 (6)	-0.029 (7)	0.014 (7)
C14	0.092 (8)	0.081 (8)	0.098 (9)	0.005 (6)	-0.029 (7)	0.014 (7)

Distances (Å) interatomique dans le composé
[Nd₂Cl₄(H₂O)₁₀](C₇H₁₁N₂)₄, 6Cl, 2H₂O

Nd1—O2	2.403 (3)	C4—C5	1.334 (7)
Nd1—O4	2.426 (3)	C4—H4	0.9300
Nd1—O5	2.428 (3)	C5—H5	0.9300
Nd1—O3	2.473 (3)	C6—H6A	0.9600
Nd1—O1	2.477 (3)	C6—H6B	0.9600
Nd1—Cl2	2.7852 (10)	C6—H6C	0.9600
Nd1—Cl1	2.8298 (8)	C7—H7A	0.9600
Nd1—Cl1 ⁱ	2.8346 (8)	C7—H7B	0.9600
Nd1—H11	2.5869	C7—H7C	0.9600
Cl1—Nd1 ⁱ	2.8346 (8)	O1W—H11W	0.8497
O5—H51	0.8490	O1W—H12W	0.8502
O5—H52	0.8492	C8—N3	1.2818
O4—H41	0.8494	C8—C9	1.4189
O4—H42	0.8481	C8—C12	1.4692
O1—H11	0.8500	C12—C11	1.3066
O1—H12	0.8500	C12—H02	0.9300
O3—H32	0.8445	C11—N4	1.3844
O3—H31	0.8439	C11—H01	0.9300
O2—H22	0.8485	N4—C10	1.4173
O2—H21	0.8488	N4—H4A	0.8600
N1—C1	1.329 (5)	C10—C9	1.3174
N1—C6	1.446 (6)	C10—H10	0.9300
N1—C7	1.451 (7)	C9—H9	0.9300
N2—C4	1.318 (7)	N3—C14	1.4347
N2—C3	1.322 (7)	N3—C13	1.4745
N2—H2A	0.8600	C13—H13A	0.9600
C1—C5	1.402 (6)	C13—H13B	0.9600
C1—C2	1.409 (5)	C13—H13C	0.9600
C2—C3	1.359 (7)	C14—H14A	0.9600
C2—H2	0.9300	C14—H14B	0.9600
C3—H3	0.9300	C14—H14C	0.9600

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$

Angle de liaison (°) dans le composé
[Nd₂Cl₄(H₂O)₁₀](C₇H₁₁N₂)₄, 6Cl, 2H₂O

O2—Nd1—O4	144.05 (9)	C5—C1—C2	115.1 (4)
O2—Nd1—O5	96.16 (11)	C3—C2—C1	120.3 (4)
O4—Nd1—O5	96.83 (12)	C3—C2—H2	119.8
O2—Nd1—O3	73.78 (10)	C1—C2—H2	119.8
O4—Nd1—O3	73.82 (10)	N2—C3—C2	121.1 (4)
O5—Nd1—O3	136.82 (12)	N2—C3—H3	119.5
O2—Nd1—O1	79.57 (12)	C2—C3—H3	119.5
O4—Nd1—O1	74.63 (14)	N2—C4—C5	121.6 (5)
O5—Nd1—O1	67.88 (16)	N2—C4—H4	119.2
O3—Nd1—O1	69.00 (17)	C5—C4—H4	119.2
O2—Nd1—Cl2	91.80 (8)	C4—C5—C1	121.3 (5)
O4—Nd1—Cl2	94.54 (9)	C4—C5—H5	119.4
O5—Nd1—Cl2	148.13 (8)	C1—C5—H5	119.4

O3-Nd1-CI2	75.01 (10)	N1-C6-H6A	109.5
O1-Nd1-CI2	143.99 (14)	N1-C6-H6B	109.5
O2-Nd1-CI1	146.08 (7)	H6A-C6-H6B	109.5
O4-Nd1-CI1	69.85 (7)	N1-C6-H6C	109.5
O5-Nd1-CI1	74.96 (8)	H6A-C6-H6C	109.5
O3-Nd1-CI1	134.39 (8)	H6B-C6-H6C	109.5
O1-Nd1-CI1	124.02 (11)	N1-C7-H7A	109.5
CI2-Nd1-CI1	81.28 (3)	N1-C7-H7B	109.5
O2-Nd1-CI1 ¹	71.83 (7)	H7A-C7-H7B	109.5
O4-Nd1-CI1 ¹	144.11 (7)	N1-C7-H7C	109.5
O5-Nd1-CI1 ¹	73.47 (8)	H7A-C7-H7C	109.5
O3-Nd1-CI1 ¹	136.28 (8)	H7B-C7-H7C	109.5
O1-Nd1-CI1 ¹	128.37 (14)	H11W-O1W-H12W	108.9
CI2-Nd1-CI1 ¹	79.90 (3)	N3-C8-C9	124.4
CI1-Nd1-CI1 ¹	74.27 (3)	N3-C8-C12	121.2
O2-Nd1-H11	92.4	C9-C8-C12	113.4
O4-Nd1-H11	70.2	C11-C12-C8	120.8
O5-Nd1-H11	51.8	C11-C12-H02	119.6
O3-Nd1-H11	86.1	C8-C12-H02	119.6
O1-Nd1-H11	19.2	C12-C11-N4	123.0
CI2-Nd1-H11	158.7	C12-C11-H01	118.5
CI1-Nd1-H11	106.0	N4-C11-H01	118.5
CI1 ¹ -Nd1-H11	121.2	C11-N4-C10	117.4
Nd1-CI1-Nd1 ¹	105.73 (3)	C11-N4-H4A	121.3
Nd1-O5-H51	137.0	C10-N4-H4A	121.3
Nd1-O5-H52	113.5	C9-C10-N4	119.7
H51-O5-H52	109.2	C9-C10-H10	120.2
Nd1-O4-H41	129.5	N4-C10-H10	120.2
Nd1-O4-H42	119.4	C10-C9-C8	124.1
H41-O4-H42	110.1	C10-C9-H9	117.9
Nd1-O1-H11	87.8	C8-C9-H9	117.9
Nd1-O1-H12	162.5	C8-N3-C14	125.7
H11-O1-H12	107.7	C8-N3-C13	122.2
Nd1-O3-H32	108.4	C14-N3-C13	110.8
Nd1-O3-H31	128.5	N3-C13-H13A	109.5
H32-O3-H31	113.3	N3-C13-H13B	109.5
Nd1-O2-H22	124.9	H13A-C13-H13B	109.5
Nd1-O2-H21	125.1	N3-C13-H13C	109.5
H22-O2-H21	109.4	H13A-C13-H13C	109.5
C1-N1-C6	122.2 (4)	H13B-C13-H13C	109.5
C1-N1-C7	121.5 (4)	N3-C14-H14A	109.5
C6-N1-C7	116.3 (4)	N3-C14-H14B	109.5
C4-N2-C3	120.6 (4)	H14A-C14-H14B	109.5
C4-N2-H2A	119.7	N3-C14-H14C	109.5
C3-N2-H2A	119.7	H14A-C14-H14C	109.5
N1-C1-C5	122.5 (4)	H14B-C14-H14C	109.5
N1-C1-C2	122.4 (4)		

Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$

Annexe VII

Les positions atomiques et facteur d'agitation isotropique (\AA)² dans le composé [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.5000	0.5000	0.5000	0.0192
O2	0.44954 (15)	0.32890 (15)	0.66419 (14)	0.0229
C3	0.5609 (2)	0.3691 (2)	0.79019 (19)	0.0222
O4	0.67659 (17)	0.48560 (17)	0.78860 (16)	0.0321
C5	0.5412 (3)	0.2708 (3)	0.9440 (2)	0.0328
N6	0.32934 (17)	0.65325 (17)	0.58644 (16)	0.0204
C7	0.1803 (2)	0.5914 (2)	0.6416 (2)	0.0244
C8	0.0597 (2)	0.6918 (2)	0.6986 (2)	0.0247
C9	0.0888 (2)	0.8714 (2)	0.70624 (18)	0.0217
C10	0.2452 (2)	0.9354 (2)	0.64866 (19)	0.0226
C11	0.3565 (2)	0.8244 (2)	0.59137 (19)	0.0228
N12	-0.0240 (2)	0.9759 (2)	0.7651 (2)	0.0320
C13	-0.1935 (3)	0.9125 (3)	0.8063 (3)	0.0419
C14	0.0055 (3)	1.1609 (2)	0.7637 (2)	0.0338
H51	0.6487	0.2899	1.0188	0.0450*
H53	0.4473	0.3138	0.9949	0.0447*
H52	0.5228	0.1509	0.9233	0.0442*
H71	0.1609	0.4749	0.6399	0.0287*
H81	-0.0432	0.6385	0.7331	0.0283*
H101	0.2738	1.0521	0.6478	0.0252*
H111	0.4575	0.8681	0.5535	0.0258*
H132	-0.2467	0.9992	0.8633	0.0610*
H131	-0.1792	0.8177	0.8754	0.0606*
H133	-0.2691	0.8797	0.7128	0.0611*
H142	-0.0664	1.2144	0.8370	0.0514*
H141	0.1245	1.1930	0.8012	0.0513*
H143	-0.0217	1.1993	0.6517	0.0513*

Facteur d'agitation anisotropique dans le composé [Cu(C₂H₃O₂)₂(C₇H₁₀N₂)₂]

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.02144 (19)	0.01507 (18)	0.02130 (19)	-0.00171 (11)	0.00403 (11)	0.00410 (11)
O2	0.0263 (6)	0.0200 (5)	0.0222 (5)	-0.0024 (4)	0.0037 (4)	0.0049 (4)
C3	0.0243 (7)	0.0201 (7)	0.0236 (7)	0.0039 (6)	0.0072 (5)	0.0023 (6)
O4	0.0290 (6)	0.0317 (7)	0.0348 (7)	-0.0083 (5)	0.0055 (5)	-0.0006 (5)
C5	0.0434 (10)	0.0332 (10)	0.0233 (8)	0.0038 (8)	0.0085 (7)	0.0068 (7)
N6	0.0203 (6)	0.0167 (6)	0.0245 (6)	-0.0022 (5)	0.0047 (5)	0.0027 (5)
C7	0.0250 (8)	0.0176 (7)	0.0305 (8)	-0.0049 (6)	0.0043 (6)	0.0045 (6)
C8	0.0206 (7)	0.0203 (7)	0.0331 (8)	-0.0051 (5)	0.0053 (6)	0.0035 (6)
C9	0.0213 (7)	0.0203 (7)	0.0226 (7)	-0.0017 (5)	0.0001 (5)	0.0024 (6)
C10	0.0243 (7)	0.0170 (7)	0.0258 (7)	-0.0040 (5)	0.0030 (6)	0.0019 (6)
C11	0.0225 (7)	0.0196 (8)	0.0259 (8)	-0.0049 (6)	0.0035 (6)	0.0037 (6)
N12	0.0270 (7)	0.0237 (7)	0.0470 (9)	-0.0012 (6)	0.0119 (6)	0.0003 (7)
C13	0.0266 (9)	0.0430 (11)	0.0583 (12)	-0.0011 (8)	0.0158 (8)	0.0032 (9)
C14	0.0341 (9)	0.0229 (8)	0.0446 (10)	0.0044 (7)	0.0050 (7)	0.0000 (7)

Distances (Å) interatomique dans le composé
[Cu (C₂H₃O₂)₂ (C₇H₁₀N₂)₂]

Cu1—O2	1.9715 (11)	C7—H71	0.917
Cu1—C3	2.6076 (16)	C8—C9	1.413 (2)
Cu1—O4	2.5932 (13)	C8—H81	0.951
Cu1—N6	2.0095 (13)	C9—C10	1.416 (2)
Cu1—O4 ⁱ	2.5932 (13)	C9—N12	1.350 (2)
Cu1—C3 ⁱ	2.6076 (16)	C10—C11	1.370 (2)
Cu1—N6 ⁱ	2.0095 (13)	C10—H101	0.929
Cu1—O2 ⁱ	1.9715 (11)	C11—H111	0.923
O2—C3	1.286 (2)	N12—C13	1.451 (2)
C3—O4	1.243 (2)	N12—C14	1.455 (2)
C3—C5	1.507 (2)	C13—H132	0.958
C5—H51	0.972	C13—H131	0.943
C5—H53	0.951	C13—H133	0.931
C5—H52	0.953	C14—H142	0.972
N6—C7	1.353 (2)	C14—H141	0.950
N6—C11	1.3452 (19)	C14—H143	0.974
C7—C8	1.367 (2)		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Angle de liaison (°) dans le composé
[Cu (C₂H₃O₂)₂ (C₇H₁₀N₂)₂]

O4 ⁱ —Cu1—C3 ⁱ	27.66 (5)	H51—C5—H53	108.3
O4 ⁱ —Cu1—N6 ⁱ	91.06 (5)	C3—C5—H52	112.4
C3 ⁱ —Cu1—N6 ⁱ	89.28 (5)	H51—C5—H52	108.0
O4 ⁱ —Cu1—O2 ⁱ	56.16 (4)	H53—C5—H52	110.7
C3 ⁱ —Cu1—O2 ⁱ	28.54 (5)	Cu1—N6—C7	122.31 (11)
N6 ⁱ —Cu1—O2 ⁱ	89.50 (5)	Cu1—N6—C11	121.62 (10)
O4 ⁱ —Cu1—O2	123.84 (4)	C7—N6—C11	116.07 (13)
C3 ⁱ —Cu1—O2	151.46 (5)	N6—C7—C8	123.95 (14)
N6 ⁱ —Cu1—O2	90.50 (5)	N6—C7—H71	116.8
O2 ⁱ —Cu1—O2	179.994	C8—C7—H71	119.2
O4 ⁱ —Cu1—C3	152.34 (5)	C7—C8—C9	120.21 (14)
C3 ⁱ —Cu1—C3	179.996	C7—C8—H81	118.9
N6 ⁱ —Cu1—C3	90.72 (5)	C9—C8—H81	120.9
O2 ⁱ —Cu1—C3	151.46 (5)	C8—C9—C10	115.59 (14)
O2—Cu1—C3	28.54 (5)	C8—C9—N12	122.54 (14)
O4 ⁱ —Cu1—O4	179.996	C10—C9—N12	121.87 (14)
C3 ⁱ —Cu1—O4	152.34 (5)	C9—C10—C11	119.82 (14)
N6 ⁱ —Cu1—O4	88.94 (5)	C9—C10—H101	121.3
O2 ⁱ —Cu1—O4	123.84 (4)	C11—C10—H101	118.9
O2—Cu1—O4	56.16 (4)	C10—C11—N6	124.35 (14)
O4 ⁱ —Cu1—N6	88.94 (5)	C10—C11—H111	118.8
C3 ⁱ —Cu1—N6	90.72 (5)	N6—C11—H111	116.8
N6 ⁱ —Cu1—N6	179.994	C9—N12—C13	121.83 (16)
O2 ⁱ —Cu1—N6	90.50 (5)	C9—N12—C14	121.12 (15)
O2—Cu1—N6	89.50 (5)	C13—N12—C14	116.23 (16)
C3—Cu1—O4	27.66 (5)	N12—C13—H132	110.3
C3—Cu1—N6	89.28 (5)	N12—C13—H131	109.8

O4—Cu1—N6	91.06 (5)	H132—C13—H131	108.1
Cu1—O2—C3	104.37 (9)	N12—C13—H133	111.4
Cu1—C3—O2	47.09 (7)	H132—C13—H133	108.3
Cu1—C3—O4	75.53 (10)	H131—C13—H133	109.0
O2—C3—O4	122.50 (15)	N12—C14—H142	110.0
Cu1—C3—C5	162.83 (12)	N12—C14—H141	110.5
O2—C3—C5	116.55 (14)	H142—C14—H141	107.5
O4—C3—C5	120.92 (15)	N12—C14—H143	108.7
Cu1—O4—C3	76.82 (9)	H142—C14—H143	111.3
C3—C5—H51	108.2	H141—C14—H143	108.8
C3—C5—H53	109.2		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Liste des travaux scientifiques réalisé

Publications et communications

Publications

1. M. Benslimane, H. Merazig & J.-C. Daran . (2011). *Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3O:O,O'$; $\kappa^3O,O':O$; $\kappa^4O:O'$ -bis[tetraaquaneodymium(III)] hexachloride tetrahydrate. *Acta Cryst.* E67, m584-m585.*
2. M.Benslimane, H. Merazig, & J.-C. Daran. (2011). *Tetrakis(μ -3-azaniumylbenzoato)- $\kappa^3O:O,O'$; $\kappa^3O,O':O$; $\kappa^4O:O'$ -bis[triaquachloridolanthanum(III)] tetrachloride dihydrate. *Acta Cryst.* E67, m115-m116.*
3. M.Benslimane, H. Merazig, & J.-C. Daran. (2011). *Bis(acetato- κ^2O,O')bis[4-(dimethylamino)pyridine- κN]copper(II). *Acta Cryst.* (2011). E67, m235.*
4. M.Benslimane, H.Merazig, S.Bouacida, S.Denbri, A.Beghdja & Ouahab Lahcène. (2007). *2-Mettylanilinium Chloride Monohydrate. Acta Cryst.* E63, o3682–o3683.

Communications

1. M. Benslimane, H.Merazig, J.-C. Daran
First North African Crystallographic Conference – NACC 1. Casablanca-Morocco. November 23rd – 26th, **2010**.
2. M. Benslimane, H.Merazig.
Proceeding of Acta Cryst.(2009).A65.s.268.
25th European Crystallographic Meeting, ECM25, Istanbul, **2009**
3. M. Benslimane, M.Hamlaoui, S.Denbri, H.Merazig, C.Giacovazzo.
3rd Crystallographic Algerian Congress. Oran, 20-22 Avril **2008**.
4. M. Benslimane, S.Denbri, H.Merazig.
The Regional Conference Women in Physics (Africa-Middle East). 17-19 March **2007**, Cairo, Egypt.
5. M. Benslimane, H.Merazig, G.Dénès.
7th National Congress of the Algerian Society of Chemistry. Oran, 16-18 Mai **2006**.
6. M.Benslimane, H.Merazig, D.Verlmurugan.
Premières Journées Nationales de Génie des Procédés, 03 et 04 Mai **2005**. University of Science and Technology of Oran – M.Boudiaf.
7. M.Benslimane, H.Merazig, D.Verlmurugan, Boufas, C.Trifa, & S.Bouhroum.
2nd Algerian Congress of Crystallography 17-21 April **2005**. Mentouri University –Constantine.
8. M. Benslimane, S. Denbri, C.Boudaren, H. Merazig, & G.Dénès.
VI^{ème} Journées de Chimie 13-14 et 15 avril **2004**. Mentouri University–Constantine.

Résumés

Résumé

L'objectif principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation de deux types de composés : Des matériaux magnétiques moléculaires et hybrides aux propriétés physico-chimiques très variées. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés a été réalisée en utilisant plusieurs techniques telles que la spectroscopie infra rouge, la diffraction des rayons X sur monocristal, l'analyse thermique et le comportement magnétique des matériaux hybrides.

La voie de synthèse par méthode aqueuse a permis de caractériser des complexes originaux à base de ligand oxygéné (*MABA*) et azoté (*DMAP*). Deux complexes dinucléaires à base de La^{III} et Nd^{III} où les deux centres métalliques sont pris entre les ligands *MABA* ont été ainsi isolés et caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infra rouge. Ces caractérisations ont été complétées par l'étude des liaisons hydrogène en se basant sur la théorie de Bernstein. Un composé minéral à base de La^{III} , utilisant le ligand *MABA* a été isolé par des méthodes de synthèses solvothermales. Cependant, la synthèse directe par auto-assemblage en plaçant le ligand et l'oxyde métallique en solution en présence de l'acide sulfurique n'a pas été concluante. Trois autres complexes ioniques à base de La^{III} , Er^{III} , Nd^{III} et matrice organique ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par une analyse thermique et magnétique. Un mononucléaire à base de Cu^{II} et le ligand *DMAP* a été caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie infra rouge et a été complété par une étude thermique.

Mots clefs: Ligands oxygénés; Ligands azotés; Lanthanides; Métaux de transition ; Diffractions des RX; Propriétés magnétiques; Décomposition thermique.

Abstract

The main objective of this thesis is based on the synthesis and characterization of two types of compounds: Molecular magnetic materials and hybrid materials that exhibit varied properties. The structural studies and physicochemical of these compounds were realized using several techniques: infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and magnetic properties of hybrid materials.

Aqueous synthesis allowed the characterization of several complexes based on oxygen ligands (*MABA*) and azotes (*DMAP*). Two dinuclear La^{III} and Nd^{III} complexes were isolated, characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Their molecular structures are built from metal located between *MABA* ligands. These characterizations have been completed by the study of hydrogen bonds based on the theory of Bernstein. Three other ionic complexes containing La^{III} , Er^{III} , Nd^{III} and organic matrix were characterized by X-ray diffraction followed by thermal analysis, spectroscopic and magnetic properties. A mononuclear based on Cu^{2+} and *DMAP* ligands was characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy followed by a thermal study.

Key words: Oxygen ligands; nitrogen ligands; Lanthanide; Transition metal; X-ray diffraction; Magnetic properties; Thermal decomposition.

المخلص

الهدف الأساسي لهذه الأطروحة مبنية على تحضير نوعين من المركبات : مواد مغناطيسية جزيئية، مواد هجينة والتي تملك خواص فيزيائية كيميائية مختلفة. الدراسة البنوية والخواص الفيزيائية الكيميائية لهذه المركبات حضرت باستعمال عدة تقنيات : مطياف الأشعة تحت الحمراء، جهاز الأشعة السينية، الدراسة الحرارية و الدراسة المغناطيسية للمركبات الهجينة.

طريقة تحضير المركبات بالإمالة ساعدت على إيجاد مركبات جديدة مبنية على أساس سند أوكسجينيني (MABA) و آزوتي (DMPA)، حيث تم فصل مركبين على أساس La^{3+} ، Nd^{3+} أين مركزي المعدن محصور بين السندات (MABA) وتم دراستهما عن طريق الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء. هذه الدراسة أكملت بدراسة الروابط الهيدروجينية بالاعتماد على نظرية Bernstein. ثلاث مركبات على أساس La^{3+} ، Nd^{3+} و Er^{3+} تم تحضيرها ودرستها عن طريق الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء وأكملت هذه الدراسة بالدراسة الحرارية و المغناطيسية. المركب الأخير وحيد النوى على أساس Cu^{2+} و السند (DMPA) حيث تم دراسته عن طريق الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء وأكملت هذه الدراسة بالدراسة الحرارية.

الكلمات المفتاحية: سندات أكسجينية، سندات آزوتية ؛ اللانثيدات ؛ المعادن الإنتقالية؛ حيود الأشعة السينية؛ الخصائص المغناطيسية؛ التفكك الحراري.